

**Mechanische Eigenschaften eines  
zweiphasigen Systems Glas - Keramik  
bei höheren Temperaturen**

von  
**Leonhard Froschauer**

Erlangen 1972



# **Mechanische Eigenschaften eines zweiphasigen Systems Glas - Keramik bei höheren Temperaturen**

Der Technischen Fakultät  
der Universität Erlangen-Nürnberg  
zur Erlangung des Grades  
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt

von

**Leonhard Froschauer**

Erlangen 1972



Als Dissertation genehmigt von der  
Technischen Fakultät  
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 30.10.1972

Tag der Promotion: 28.12.1972

Dekan: Prof. Dr. G. Meinardus

Berichterstatter: Prof. Dr. B. Ilschner

Prof. Dr. H. J. Oel

# Inhaltsverzeichnis

=====

|                                                                     | Seite |
|---------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung                                                       | 1     |
| 1.1 Zielsetzung                                                     | 1     |
| 1.2 Überblick                                                       | 1     |
| 2. Wahl des Systems, experimentelle Durchführung                    | 5     |
| 2.1 Wahl des Systems                                                | 5     |
| 2.2 Probenherstellung                                               | 9     |
| 2.3 Versuchsdurchführung                                            | 11    |
| 2.4 Meßgrößen, Auswertung                                           | 13    |
| 3. Ergebnisse der Druckversuche                                     | 15    |
| 3.1 Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit                 | 15    |
| 3.2 Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit                | 20    |
| 3.3 Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit vom $Al_2O_3$ -Gehalt    | 22    |
| 3.4 Struktur verformter Proben                                      | 23    |
| 4. Ergebnisse der Zugversuche                                       | 25    |
| 4.1 Mechanische Kenngrößen                                          | 25    |
| 4.1.1 Spannungs- und Dehnungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit | 26    |
| 4.1.2 Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit vom Anteil an 2. Phase | 28    |
| 4.1.3 Bruchdehnung                                                  | 29    |
| 4.2 Spezifische Dichte, Porosität                                   | 31    |
| 4.3 Elektrischer Widerstand                                         | 35    |
| 5. Diskussion                                                       | 45    |
| 5.1 Spannungs- und Dehnungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit   | 45    |
| 5.1.1 Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit               | 45    |
| 5.1.2 Dehnungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit im Druck       | 46    |
| 5.1.3 Dehnungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit im Zug         | 52    |

|                                                                                                        | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 5.2 Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von Konzentration und Korngröße der 2. Phase                | 57    |
| 5.3 Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Temperatur                                          | 59    |
| 5.4 Bruchverhalten                                                                                     | 60    |
| 5.4.1 Porenbildung, Gesamtporosität                                                                    | 60    |
| 5.4.2 Bruchdehnung                                                                                     | 64    |
| 5.4.3 Leitfähigkeit während der Verformung                                                             | 65    |
| 6. Zusammenfassung                                                                                     | 68    |
| Anhang                                                                                                 | 70    |
| A) Änderung des elektrischen Widerstands mit der Dehnung im Zugversuch (Volumenkonstanz vorausgesetzt) | 70    |
| B) Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Spannung bei inhomogener Verformung                  | 73    |
| Literaturverzeichnis                                                                                   | 75    |

## 1. Einleitung

### 1.1 Zielsetzung

Es war die Aufgabe der Arbeit, das Verformungs- und Bruchverhalten eines Modellporzellans aus einer harten, kristallinen Phase in einer glasigen Matrix oberhalb des Sprödbereiches des Glases zu untersuchen und zu verstehen. Ein derartiges System ist ein besonders einfacher Vertreter der teilchenverstärkten Werkstoffe, gegenüber ähnlichen Materialien mit metallischer Matrix ist das Verständnis der Vorgänge hier erleichtert, da Effekte durch Korngrenzen der Matrix, durch Verfestigung und Versetzungsaufstau an den Phasengrenzen entfallen.

### 1.2 Überblick

Viele Werkstoffe sind mehrphasig. Einphasige Werkstoffe genügen häufig den gestellten komplexen Anforderungen nicht und es ist nötig, die Vorzüge verschiedener Phasen zu verknüpfen, um eine bestimmte Kombination von Eigenschaften zu erreichen oder aber ein völlig neues Verhalten zu erzielen, das keine der Einzelphasen besitzt.

Die meisten Verbundwerkstoffe wurden entwickelt, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Je nach Größe, Volumenanteil und Geometrie der 2. Phase kann man drei Werkstoffgruppen unterscheiden [1],

die dispersionsgehärteten Werkstoffe (feinverteilte Teilchen unter  $0,1 \mu\text{m}$ , Volumenkonzentration kaum über 15 %),

die teilchenverstärkten (engl.: particulate) Werkstoffe (Teilchen über  $1 \mu\text{m}$ , Volumenkonzentration von wenigen bis zu 70 %)

und die faserverstärkten Werkstoffe (gesamter Größen- und Konzentrationsbereich möglich; die 2. Phase hat eine besonders ausgedehnte Dimension)

Die dispersionsgehärteten Werkstoffe werden je nach der Art der Erzeugung der 2. Phase häufig nochmals unterteilt; man unterscheidet ausscheidungsgehärtete Werkstoffe (2. Phase durch geeignete Wärmebehandlung ausgeschieden) und dispersionsgehärtete Werkstoffe (2. Phase durch aufwendigere Verfahren eingebracht, z.B. durch innere Oxydation oder Sintern). Auf diese Unterteilung wird hier verzichtet, da die Festigkeitssteigerung gegenüber der reinen Matrix bei beiden Werkstoffarten auf dem gleichen Mechanismus beruht. Die Matrix trägt nämlich nach wie vor die gesamte Last, die 2. Phase hat die Aufgabe, die Versetzungsbewegung in der Matrix zu behindern. Im Gegensatz dazu nehmen bei der Faserverstärkung die harten Fasern fast die gesamte Spannung auf, die Matrix hat nur die Aufgabe, die Last auf die Fasern zu übertragen. Die Teilchenverstärkung schließlich nimmt eine Mittelstellung ein, hier verteilt sich die Last auf beide Phasen, die meist härtere 2. Phase behindert die Verformung der Matrix, die mit ihr über die Grenzfläche verbunden ist. Es entsteht so im Innern ein mehrachsiger Spannungszustand, die harten Teilchen "zwängen die Matrix ein".

Eine solche Einteilung in wenige Gruppen kann naturgemäß nicht eindeutig oder vollständig sein; es fehlen hier z.B. Werkstoffe mit zwei kontinuierlichen Phasen oder Lamine.

Obwohl die dispersions- und faserverstärkten Werkstoffe die erstaunlichsten Festigkeitssteigerungen gebracht haben, ist die Gruppe der partikelverstärkten Materialien aus technologischen Gründen die ver-

breitetste. In sie gehören so verschiedene Kombinationen wie Metall-Metall (Wolframteilchen in Kupfermatrix), Keramik-Metall ( $WC$  in Kobalt,  $UO_2$  in Molybdän), Keramik-Keramik ( $SiC$  in  $Si_3N_4$ , Beton), Keramik-Glas (Porzellan, Glaskeramik) und Keramik-Kunststoff (keramische Füllstoffe in Polymeren, Ruß in Gummi).

Das Verständnis dieser Systeme steht noch am Anfang, da die möglichen Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften außerordentlich komplex sind. Es seien hier als wesentliche Größen nur folgende genannt:

- Die Geometrie der dispergierten Phase(n) (Gestalt, Größe und Größenverteilung, Volumenkonzentration, Orientierung, Anordnung),
- die mechanischen Eigenschaften der Phasen (elastisch, plastisch, viskos) und ihre Relation zueinander (unterschiedliche E-Moduln ergeben Spanningskonzentrationen unter Last, die Matrix kann bei Belastung spröde oder plastisch reagieren, die 2. Phase kann hart bleiben, sich verformen oder brechen),
- die Eigenschaften der Grenzfläche (chemische Reaktion, Benetzung, Haftung).

Man erkennt, daß es unbedingt nötig ist, sich zunächst ein einfaches System zu wählen, wenn man das mechanische Verhalten besser verstehen möchte. Uns schien dafür ein Aggregat aus einer monodispersen, harten, benetzenden, nicht-reagierenden Phase in einer Glasmatrix besonders geeignet. Das Verhalten bei tiefen Temperaturen (also im Sprödbereich) eines solchen Modells ist eingehend untersucht [2-8]. Im Bereich des viskosen Verhaltens der Glasmatrix dagegen sind nur

Untersuchungen an realen Werkstoffen mit sehr hohem Anteil kristalliner Phasen ( $> 80\%$ ) oder mit einem sehr komplexen Gefüge aus verschiedensten Phasen mit einem großen Spektrum von Korngrößen bekannt. Beispiele für die erste Gruppe sind die Untersuchungen an Glaskeramik (Ashbee et al. [9], Morrell [10]) und an Feuerfeststeinen (Schwiete et al. [11], Padgett et al. [12], Burdick und Day [13], Hulse und Pask [14]).

Als Beispiel für die zweite Gruppe sei die Arbeit von Hennicke über das Warmtorsionsverhalten von Pyrometerrohmassen angeführt [15].

Reale Werkstoffe mit einem unserem Modellsystem verwandten Aufbau sind neben der schon erwähnten Glaskeramik und den Feuerfeststeinen vor allem Porzellan und Steinzeug.

## 2. Wahl des Systems, experimentelle Durchführung =====

### 2.1 Wahl des Systems

Für die Wahl der speziellen Komponenten in einem Verbundsystem der beschriebenen Art mußten folgende Punkte beachtet werden:

1. Für eine erste Arbeit sollte die dispergierte kristalline Phase bei der Hochtemperaturverformung hart im Vergleich zur Matrix sein. Das gewählte Oxid oder Silikat mußte also im für die geplante Versuchsführung geeigneten Temperaturbereich im Vergleich zum Glas gute mechanische Festigkeit besitzen.
2. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Phasen sollten sich nicht stark unterscheiden. Diese Forderung ist während der Messungen selbst nicht wesentlich, da sich wegen der Verformbarkeit der Glasmatrix keine Spannungskonzentrationen aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnung aufbauen können. Im Gegensatz zu Tieftemperaturmessungen [2-7] sollten also die mechanischen Hochtemperatureigenschaften von diesem Einfluß unberührt bleiben. Zwischen der Herstellung (bei hoher Temperatur) und der Messung (bei hoher Temperatur) müssen die Proben aber zwangsläufig auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Dabei werden bei stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen Spannungen aufgebaut, die zu Rißbildung [2, 3, 4] führen können.
3. Das Benetzungsverhalten beider Phasen sollte gut sein. Es ist aus der Literatur allgemein bekannt [z.B. 16], daß bei mehrphasigen Werkstoffen die mechanischen Eigenschaften des Verbundsystems entscheidend von der Haftung der Grenzflächen abhängen.

4. Um während der Verformung konstante Verhältnisse zu haben, sollte das Glas mit der kristallinen Phase bei der Versuchstemperatur innerhalb der Versuchszeit nicht reagieren. Reaktionen würden die Zusammensetzung des Glases und damit seine Viskosität und zum zweiten die Größe der kristallinen Phase ändern.

Diese Punkte führten zur Wahl von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sinterkorund) als dispergierter Phase in einer Matrix aus dem kommerziellen Glas g20 der Firma Schott. (Die wesentlichen Eigenschaften der beiden Phasen enthält Tabelle 1.)

Tabelle 1

Zusammensetzung des Glases

|                         |        |                       |        |
|-------------------------|--------|-----------------------|--------|
| $\text{SiO}_2$          | 75,6 % | $\text{Na}_2\text{O}$ | 5,2 %  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 5,04 % | $\text{K}_2\text{O}$  | 1,2 %  |
| $\text{B}_2\text{O}_3$  | 8,98 % | $\text{CaO}$          | 0,44 % |
|                         |        | $\text{BaO}$          | 3,8 %  |

Wichtigste Eigenschaften

|        | Dichte ( $\text{g/cm}^3$ ) | $T_m$                   | Thermische Ausdehnung<br>( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) |
|--------|----------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------|
| g20    | 2,40                       | --                      | $47 \cdot 10^{-7}$                                   |
| Korund | 3,97                       | 2000 $^{\circ}\text{C}$ | $54,7 \cdot 10^{-7}$                                 |

Dieses System erfüllt die gestellten Bedingungen:

1. In dem durch Zugversuche vernünftigt verfolgbaren Zähigkeitsbereich des Glases (etwa  $\eta = 10^{10}-10^{13}$  Poise), also etwa zwischen 560 und 680  $^{\circ}\text{C}$  (s. Abb. 1), ist die Festigkeit des Sinterkorunds wesentlich höher als die des Glases. (Einen Überblick über die mechanischen Eigenschaften von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  findet man in [17]).

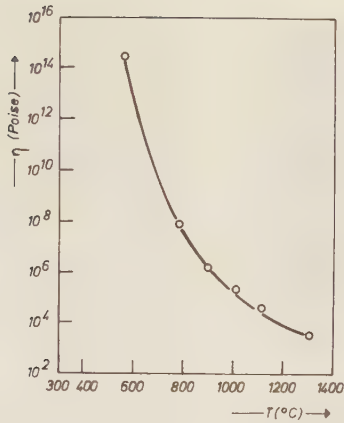


Abb. 1:  
Zähigkeit von g20

2. Tabelle 1 zeigt, daß die Ausdehnungskoeffizienten beider Phasen ähnlich sind, in den Schliffbildern wurden nie Risse beobachtet (s. Abb. 2 a-f).
3. Beide Komponenten benetzen gut. Oel [18] hat Randwinkel zwischen g20 und verschiedenen Sinterkorundsorten bei Temperaturen zwischen 800 und 1100 °C in verschiedenen Atmosphären gemessen und findet stets als Grenzwinkel 0°, d.h. vollständige Benetzung. Dies entspricht der allgemeinen Tendenz, daß Komponenten, die miteinander reagieren, geringe Grenzflächenenergien besitzen.
4. Fulrath und Stett [19] haben die Reaktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit einem Natriumdisilikatglas gemessen. Es zeigte sich, daß erst ab 750 °C in langen Zeiten Nephelin ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte. An dem von uns verwendeten System untersuchte Sockel [20] die Grenzschichten und fand in diesem Temperaturbereich keine Reaktion. Die Schliffbilder zeigen nie Reaktionsschichten an der Grenze.

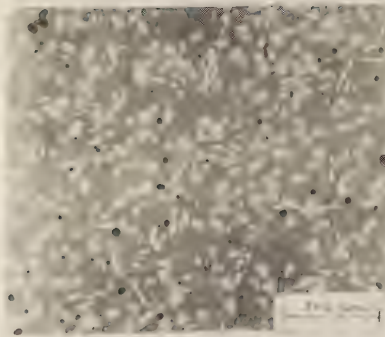


Abb. 2 a-f: Schliffbilder verschiedener Proben

## 2.2 Probenherstellung

Als Ausgangsmaterialien wurden Sinterkorund der Firma Starck, Berlin, der nominellen Korngrößen 10  $\mu\text{m}$  und 100  $\mu\text{m}$  und Geräteglas 20 der Firma Schott verwendet. Tabelle 2 zeigt die durch Sieb- bzw. Sedimentationsanalyse ermittelten Korngrößenverteilungen der beiden Korundfraktionen\*).

Tabelle 2

Korngrößenanalyse des verwendeten Korunds

a) 100  $\mu\text{m}$ : Siebanalyse

|                             |     |      |      |      |
|-----------------------------|-----|------|------|------|
| Siebgröße ( $\mu\text{m}$ ) | 160 | 100  | 63   | 40   |
| Rückstand (%)               | 0,1 | 47,2 | 97,6 | 99,4 |

b) 10  $\mu\text{m}$ : Sedimentationsanalyse nach Andreasen

|                                                  |    |    |    |     |     |      |      |
|--------------------------------------------------|----|----|----|-----|-----|------|------|
| Sinkgeschwindigkeitsäquivalent ( $\mu\text{m}$ ) | 25 | 16 | 10 | 6,3 | 4,0 | 2,5  | 1,6  |
| Mengenanteil %                                   | 12 | 56 | 85 | 94  | 97  | 97,8 | 98,1 |

Das Glas wurde in einer Kugelmühle zermahlen und anschließend gesiebt.

Das Glaspulver wurde mit entsprechenden Mengen Sinterkorund sorgfältig gemischt, so daß Mischungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten zwischen 0 und 60 Volumenprozent entstanden.

Das Heißpressen ist wegen der gegenüber dem Sintern erniedrigten Temperatur und verkürzten Glühzeit der geeignetste Verdichtungsprozeß, wenn man chemische Reaktionen der verschiedenen Phasen verhindern möchte. Im Gegensatz zur allgemeinen Praxis an ähnlichen Sy-

---

\*) Die Korngrößenanalysen wurden freundlicherweise von den Glaswerken Frechen durchgeführt.

stemen wurde hier nicht in Graphitmatrizen, sondern in einer Matrix aus hochwarmfestem Stahl (Werkstoffnummer 4986) mit Stempeln des gleichen Materials heißgepreßt, da sich Graphit für die gewünschte Probenform als wenig geeignet erwies. Wegen seiner Sprödigkeit trat an den Ecken des rechteckigen Querschnitts sehr oft Bruch der Matrix ein. Die gemischten Pulver wurden bei etwa 750 °C mit 50 N/mm<sup>2</sup> (Umrechnung 9,81 N  $\hat{=}$  1 kp) ungefähr 10 Minuten heißgepreßt. Die Heizung erfolgte induktiv.

Die Matrizenöffnung betrug 5 x 50 mm<sup>2</sup>. Die Einfüllhöhe wurde so gewählt, daß die Probenhöhe nach dem Pressen etwa 5 mm betrug. Wegen der größeren thermischen Ausdehnung der Matrix wurden die Proben noch heiß ausgepreßt und kühlten an Luft ab. Die Haftung an den Stempeln, die anfangs oft zu Rissen in den Preßlingen führte, wurde durch beigelegte Kupferfolien weitgehend unterbunden. Abb. 2 a-f zeigt Schlibfbilder der so hergestellten Proben, Abb. 3 zeigt die erreichten Dichten.

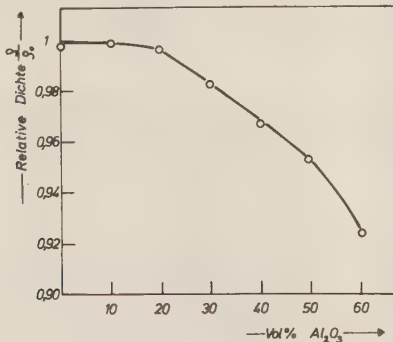


Abb. 3:

Spezifische Dichte der heißgepreßten Proben mit verschiedenen Anteilen 2. Phase

Die Preßkörper wurden anschließend an allen vier Seitenflächen auf ein Endmaß von  $4 \times 4 \times 50 \text{ mm}^3$  geschliffen. Für Druckversuche wurden von den Zylindern Quader von etwa 6,5 mm Länge abgesägt und an den Stirnflächen planparallel poliert.

Für Zugversuche wurden die Probenenden nochmals kurz bis zum Erweichen aufgeheizt und leicht gestaucht. Diese Aufwölbung verhinderte ein Herausgleiten der Probenenden aus den anschließend anzementierten kegelförmigen Fassungen aus dem Hochtemperaturzement Thermostix 2000 (Firma Klebchemie). Die so entstandenen Prüfkörper hatten eine verformbare Länge von etwa 35 mm.

### 2.3 Versuchsdurchführung

Die Druckversuche wurden in einer schon an anderer Stelle beschriebenen Apparatur [21] durchgeführt. Das Ankleben der Proben an den Keramikstempeln wurde durch Platinfolie verhindert.

Für die Zugversuche wurde eine neue Apparatur entworfen und gebaut. Ihre wesentlichen Teile zeigt Abb. 4. Die obere Zugstange ist auf einer Kugel aus hochglanzpoliertem Rubin gelagert. Die untere Zugstange hängt frei, die Last wird direkt aufgelegt. Damit wird eine recht gute Einachsigkeit des Zugs gewährleistet. Beide Stangen sind aus Vacromium.

Die anfangs sehr schwierige Frage der Probenaufhängung wurde folgendermaßen gelöst: Die kegelförmigen Probenenden ruhen in zwei geteilten Hohlkegeln, die in Zylindern an den Zugstangen eingepaßt sind. Die Kegeln werden durch Stifte gehalten, die in Bohrungen in den Zylindern gesteckt werden (Abb. 4b). Die Fassungen sind aus dem schon erwähnten Stahl 4986 hergestellt.

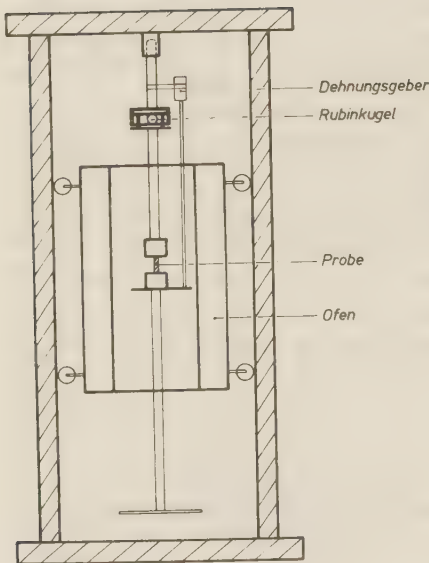


Abb. 4a:  
Prinzipskizze der Zug-  
apparatur

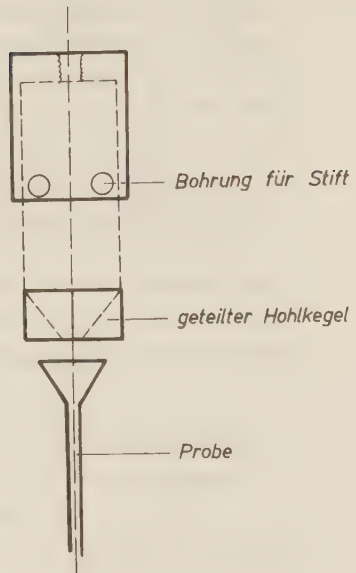


Abb. 4b:  
Prinzipskizze der Proben-  
aufhängung

Die Probendehnung wird über eine Meßstange an der unteren Fassung abgenommen. Als zweiter Bezugspunkt wurde die Aufhängung der oberen Zugstange gewählt. Das Vacromium ist im fraglichen Temperatur- und Spannungsbereich so kriechfest, daß keine Fehler durch Dehnungen der Stange zu erwarten sind. Der Ofen, der von unten über die Probe gefahren werden kann, ist besonders lang, um bei den zu erwartenden hohen Dehnungen noch eine relativ gute Temperaturkonstanz zu gewährleisten. Da die obere und untere Zugstange völlig isoliert sind, ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit direkt über die Zugstangen möglich.

Die Apparatur ist für Schutzgasbetrieb ausgerüstet; die Messungen wurden aber an diesem System an Luft durchgeführt.

#### 2.4 Meßgrößen, Auswertung

Die Änderungen der Probenlänge wurden mit einem Dehnungsgeber registriert und als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Aus dem Diagramm wurden die üblichen Meßgrößen: Verformungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$ , wahre Dehnung  $\epsilon$  und momentane Spannung  $\sigma$  (die Versuche wurden mit konstanter Last gefahren) berechnet:

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dt}$$

L ... Länge

t ... Zeit

$$\epsilon = \ln \frac{L}{L_0}$$

P ... Last

F ... Fläche

$$\sigma = \frac{P}{F} = \frac{P}{F_0 \cdot L_0} = \sigma_0 e^{\epsilon}$$

(Die Größen mit Index sind die Werte zu Beginn der Verformung.)

Es zeigte sich, daß während des Zugversuchs in den Proben eine erhebliche Porosität entsteht. Diese wurde durch Bestimmung der spezifischen Dichte durch Auftriebsmessungen in Wasser und durch Aufnahme von Bruchflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop verfolgt. Für diese letztere Technik wurden die verformten Proben kalt zerbrochen, aus dem Querschnitt der Bruchfläche wurde der Verformungsgrad bestimmt.

Die beiden genannten Verfahren zum Porositätsnachweis sind sehr aufwendig, da sie für jeden Verformungsgrad eine neue Probe oder zumindest den Ausbau, die Messung der Dichte und den erneuten Einbau in die Zugapparatur

erfordern. Deshalb wurde versucht, die Porosität während des Versuchs kontinuierlich zu erfassen. Das sinnvollste Verfahren schien die Messung des elektrischen Widerstandes zu sein. Dafür stand eine Wayne-Kerr-Meßbrücke zur Verfügung, die mit 1592 Hertz arbeitet.

Für die Kontakte wurden die Fassungen und die Endflächen der Proben mit Leitsilber eingestrichen; die Stromzuführung erfolgte direkt über die Zugstangen.

### 3. Ergebnisse der Druckversuche

#### 3.1 Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit

Während der Verformung ändert sich dauernd die Geometrie einer Probe; speziell beim Druckversuch wird sie kürzer, ihr (mittlerer) Querschnitt vergrößert sich entsprechend. Bei einem Versuch mit konstanter Last sinkt also mit zunehmender Verformung die mittlere Spannung  $\sigma$  an der Probe; diese Spannung läßt sich als Funktion der Verformung angeben. Mißt man neben der Verformung die dazugehörige Verformungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$ , so ergibt sich ein Zusammenhang zwischen  $\dot{\epsilon}$  und  $\sigma$ . In diese Abhängigkeit können aber neben der echten Spannungsabhängigkeit noch verformungs- oder zeitabhängige Vorgänge eingehen; häufige Einflüsse sind Reibung der Proben an den Stempelflächen (die dann zu tonnenförmiger Ausbauchung einer ursprünglich rechteckigen Probe führt) oder Änderungen der Probenstruktur (z.B. Änderung von Versetzungsdichte und -anordnung, Rekristallisation, Auflösung oder Ausscheidung zweiter Phasen).

Um die Spannungsabhängigkeit von  $\dot{\epsilon}$  für eine feste Struktur zu messen, kann man Lastwechsel durchführen. Vergleicht man die Kriechgeschwindigkeit vor und nach dem Wechsel, so bekommt man (nach Abzug etwaiger anelastischer Effekte) die Abhängigkeit  $\dot{\epsilon}(\sigma)$  bei konstanter Struktur.

Die Verhältnisse vereinfachen sich, wenn man bei der Verformung in einen stationären Bereich gelangt, d. h. wenn die Kriechgeschwindigkeit (bei konstanter Temperatur) nur noch von der Spannung abhängt. In diesem Fall ist die Abhängigkeit  $\dot{\epsilon}(\sigma)$  aus Spannungswechselversuchen unabhängig von der Dehnung beim Wechsel; man findet für den Zusammenhang häufig ein Potenzgesetz  $\dot{\epsilon}_{\text{stat.}} \sim \sigma^n$ , dabei kann der Spannungsexponent  $n$  aber noch abhängig von der Spannung sein.

Wegen  $\sigma = \sigma_0 e^{\epsilon}$  findet man in diesem Fall bei einer Auftragung  $\ln \dot{\epsilon}$  über  $\epsilon$  als Steigung den Spannungsexponenten  $n$ . Ist  $n$  nur schwach spannungsabhängig, findet man hier einen linearen Zusammenhang. Allerdings ist (speziell beim Druckversuch) die gemessene Steigung oft größer als die aus dem Wechserversuch erwartete, der Unterschied wird auf Reibung an den Stempeln zurückgeführt.

Falls die Struktur spannungsabhängig ist und für die Einstellung des Gleichgewichtszustandes nach einem Lastwechsel Zeit oder Verformung benötigt, so findet man nach einem Spannungswechsel ein Übergangskriechen, die Kriechgeschwindigkeit nähert sich allmählich ihrem stationären Wert. Den Spannungsexponenten findet man dann durch Extrapolation der stationären Kriechgeschwindigkeit auf die Dehnung des Wechsels.

In der vorliegenden Arbeit wurden an dem beschriebenen System Druckkriechversuche durchgeführt; speziell zur Messung der Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit wurden Lastwechsel vorgenommen. Da auch die Temperaturabhängigkeit interessierte, geschah dies bei verschiedenen Temperaturen. Typische Beispiele zeigen die Abb. 5 bis 8. Um den Probenbedarf etwas einzuschränken, wurden teilweise Last- und Temperaturwechsel an einer Probe durchgeführt.

Eine qualitative Beschreibung der Kriechkurven ergibt unabhängig von der Korngröße und der Temperatur bei Proben bis 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach einem leichten Abfall von  $\dot{\epsilon}$  bis etwa  $\epsilon = 0,05$  eine Proportionalität zwischen  $\log \dot{\epsilon}$  und  $\log \sigma$  bzw. zwischen  $\log \dot{\epsilon}$  und  $\epsilon$  (Abb. 5 und 6). Die Proportionalität endet im allgemeinen zwischen  $\epsilon = 0,6$  und  $0,7$ ; von da an fällt  $\dot{\epsilon}$  stärker ab.

Proben mit 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen einen Abfall von  $\dot{\epsilon}$  bis etwa  $\epsilon = 0,04 - 0,15$ . Hier hat die Kriechgeschwindigkeit ein

Abb. 5

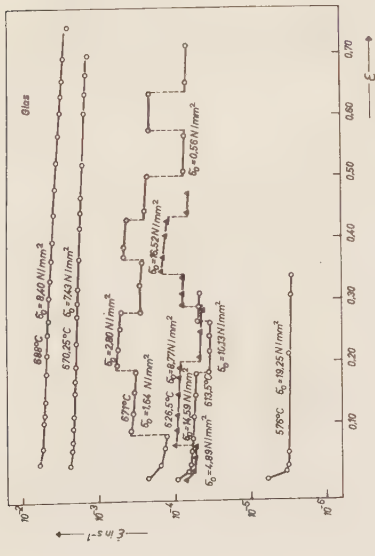


Abb. 7

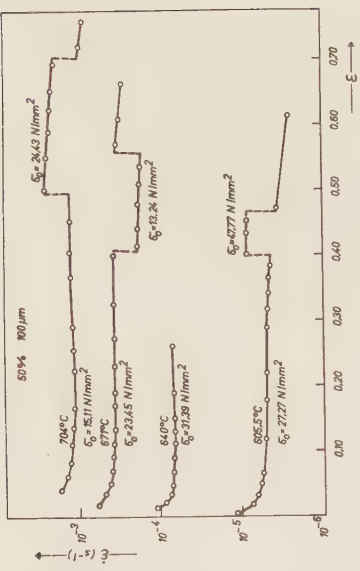


Abb. 6

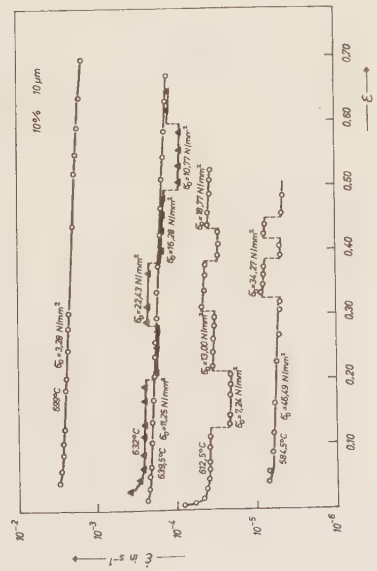
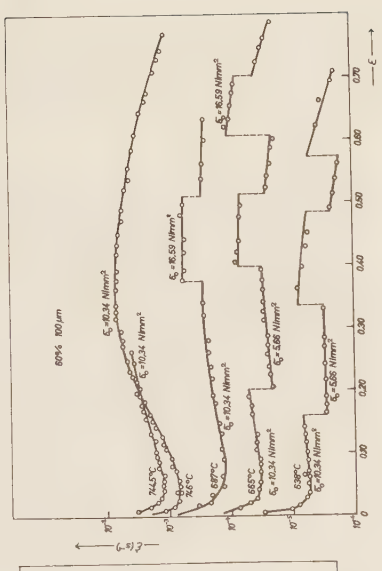


Abb. 8



Kriechkurven von (Abb. 5:) Glas mit 0 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abb. 6:) " " 10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10  $\mu\text{m}$ )

(Abb. 7:) Glas mit 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100  $\mu\text{m}$ ) (Abb. 8:) " " 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100  $\mu\text{m}$ )

Minimum und steigt anschließend wieder an. Zwischen etwa  $\epsilon = 0,4$  und  $0,5$  erreicht die Kriechgeschwindigkeit einen bis zu einem Faktor 2 größeren Wert als im Minimum. Von da an fällt die Kriechgeschwindigkeit wieder ab (Abb. 8).

Proben mit 30 bis 50 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weisen einen Übergang zwischen den beiden Verhalten auf. Während bei Proben mit 30 % nach einem längeren Übergangskriechen zu Beginn der Verformung ein stationärer Zustand erreicht wird, besitzen die Proben mit 40 und 50 % ein leichtes Minimum der Kriechgeschwindigkeit (Abb. 7). Die verschiedenen Verhalten erkennt man besonders gut in der Darstellung  $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$  (Abb. 9 und 10). Sie zeigt, daß es nur bei Proben bis 30 % einen über einen längeren  $\epsilon$  - Bereich konstanten Spannungsexponenten

$$m = \delta \ln \dot{\epsilon} / \delta \ln \sigma$$

gibt. Die Werte für  $m$  sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Übersichtlicher ist das Verhalten der Spannungsexponenten

$$n = \delta \ln \dot{\epsilon} / \delta \ln \sigma / \epsilon \text{-const.}$$

aus Lastwechseln. Im Rahmen der Meßgenauigkeit lassen sich keine Abhängigkeiten von  $\epsilon$ ,  $\sigma$  oder  $T$  erkennen. Die gemittelten Werte für  $n$  sind in Tabelle 3 enthalten.

Die relativ große Schwankung in den  $n$ -Werten erklärt sich aus den sehr kleinen Spannungsexponenten. Wegen der schwachen Abhängigkeit  $\dot{\epsilon}(\sigma)$  ergeben kleine Fehler in der Kriechgeschwindigkeit relativ große Fehler in den Exponenten.

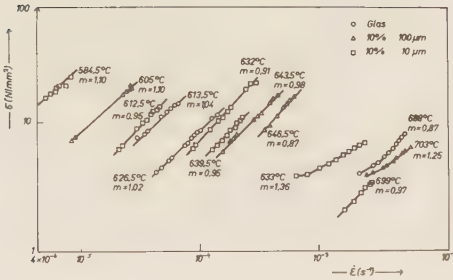


Abb. 9:  
Spannungsabhängigkeit  
der Kriechgeschwindig-  
keit für Glas und für  
Proben mit 10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

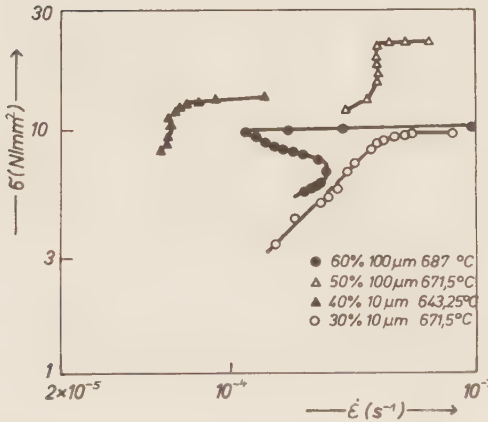


Abb. 10:  
Spannungsabhängigkeit  
der Kriechgeschwindig-  
keit für Proben mit 30  
bis 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Tabelle 3: Spannungsexponenten des Druckversuchs

| $\text{Al}_2\text{O}_3$ -<br>Gehalt | 0 %    | 10 %            | 20 %            | 30 %            | 40 %            | 50 %            | 60 %            |
|-------------------------------------|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| m                                   | 10 μm  | $0,98 \pm 0,11$ | $1,05 \pm 0,20$ | $1,12 \pm 0,13$ | $1,08 \pm 0,10$ |                 |                 |
|                                     | 100 μm | $0,98 \pm 0,11$ | $1,06 \pm 0,30$ | $1,05 \pm 0,04$ |                 |                 |                 |
| n                                   | 10 μm  | $1,02 \pm 0,14$ | $1,01 \pm 0,15$ | $0,98 \pm 0,10$ | $1,10 \pm 0,09$ | $1,20 \pm 0,18$ | $1,33 \pm 0,20$ |
|                                     | 100 μm | $1,02 \pm 0,14$ | $1,00 \pm 0,09$ | $1,04 \pm 0,12$ | $1,20 \pm 0,12$ | $1,34 \pm 0,21$ | $1,44 \pm 0,26$ |

### 3.2 Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit

Für die Temperaturabhängigkeit von  $\dot{\epsilon}$  muß man die bei verschiedenen Spannungen gemessenen Werte auf eine Normspannung beziehen. Dies ist bei Proben bis 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eindeutig, da wir hier bei der Verformung einen stationären Zustand erreichen, die beiden definierten Spannungsexponenten sind hier gleich. Schwierigkeiten ergeben sich bei den Proben mit größerem Gehalt an 2. Phase wegen der Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von  $\epsilon$  und  $\sigma$ .

Um die  $\epsilon$ -Abhängigkeit zu eliminieren, wurde hier die unter Berücksichtigung des Spannungsexponenten des Lastwechsels berechnete minimale Kriechgeschwindigkeit bei dem als Normspannung gewählten Wert für den Vergleich herangezogen. Man legt also an die Kriechkurve in  $\log \dot{\epsilon}$  -  $\log \sigma$ -Auftragung eine Tangente mit der Steigung des Spannungsexponenten; auf der Tangente läßt sich bei der Ordinate der Normspannung direkt die zugehörige Kriechgeschwindigkeit ablesen.

Die Wahl der minimalen Kriechgeschwindigkeit scheint sinnvoll, da die höheren Werte auf Inhomogenitäten der Proben zu Beginn und auf während der Verformung entstehende Defekte zurückzuführen sind (s. Diskussion).

Die Abb. 11 a und b zeigen die auf  $\sigma = 5 \text{ N/mm}^2$  normierten Kriechgeschwindigkeiten. Die Temperaturabhängigkeit würde durch die Wahl einer anderen Spannung nicht geändert, da für die Spannungsexponenten keine Temperaturabhängigkeit gefunden wurde.

Für Glas lassen sich die gefundenen Kriechgeschwindigkeiten über den Zusammenhang  $3\dot{\epsilon} = \eta \sigma$  mit den vom Hersteller angegebenen Zähigkeitswerten vergleichen. Für  $\sigma = 5 \text{ N/mm}^2$  gilt

$$\dot{\epsilon} = 5/3 \cdot 10^7 \cdot 1/\eta$$

$$\begin{array}{l} \eta \text{ in Poise} \\ \dot{\epsilon} \text{ in s}^{-1} \end{array}$$

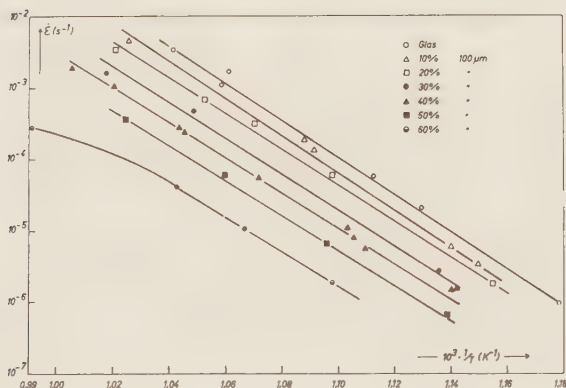
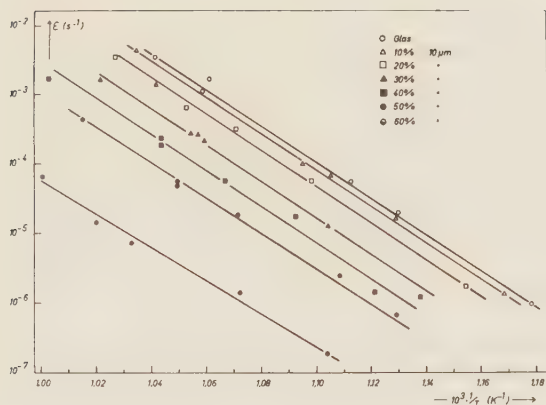


Abb. 11 a und b:

Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit für die verschiedenen Proben bei einer Spannung von  $5 N/mm^2$

a) Korngröße des  $Al_2O_3$ :  $10 \mu m$

b) Korngröße des  $Al_2O_3$ :  $100 \mu m$

Tabelle 4 enthält für verschiedene Temperaturen die Zähigkeiten des Glases, die zugehörige Kriechgeschwindigkeit und die aus Abb. 11 entnommene gemessene Kriechgeschwindigkeit.

Tabelle 4

| $T(^{\circ}\text{C})$                              | 582                  | 608                  | 640                  | 682                  |
|----------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $\eta$ (Poise)                                     | $10^{13}$            | $10^{12}$            | $10^{11}$            | $10^{10}$            |
| $\dot{\epsilon}_{\text{theoret.}} (\text{s}^{-1})$ | $1,66 \cdot 10^{-6}$ | $1,66 \cdot 10^{-5}$ | $1,66 \cdot 10^{-4}$ | $1,66 \cdot 10^{-3}$ |
| $\dot{\epsilon}_{\text{gemessen}} (\text{s}^{-1})$ | $1,75 \cdot 10^{-6}$ | $1,40 \cdot 10^{-5}$ | $1,50 \cdot 10^{-4}$ | $1,95 \cdot 10^{-3}$ |

Die Übereinstimmung ist also ausgezeichnet.

Aus der Abb. 11 wird klar, daß die Proben mit hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten die gleiche Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit zeigen wie reines Glas. Lediglich die Proben mit 60 % 100  $\mu\text{m}$  zeigen ein Abknicken zu höheren Temperaturen hin.

### 3.3 Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit vom $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt

Die Kriechgeschwindigkeit (bei gleicher Spannung und Temperatur) nimmt mit steigendem Anteil an 2. Phase ab. Diese Abnahme ist (bis auf die 60 % 100  $\mu\text{m}$ -Proben) temperaturunabhängig. Für die Abb. 12 wurde bei 637  $^{\circ}\text{C}$ , d.h.  $1/T = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , ein Schnitt durch die Kurven gemacht.

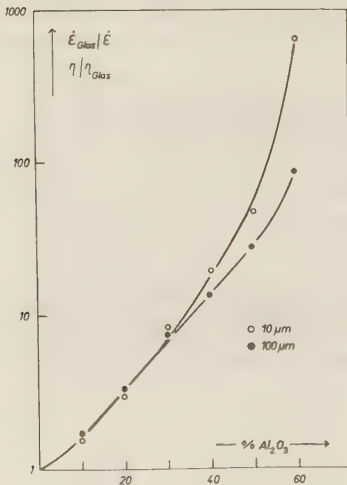


Abb. 12:

Relative Kriechgeschwindigkeit als Funktion des Gehalts an 2. Phase  
( $T = 637^{\circ}\text{C}$ )

Das Verhältnis der Kriechgeschwindigkeit von Glas und Verbundsystem wurde als Ordinate gewählt. Dies entspricht der in der Rheologie üblichen Auftragung. Hier wird im allgemeinen das Verhältnis der Zähigkeit einer Suspension zur Zähigkeit der reinen Flüssigkeit gebildet. Wegen des schon zitierten Zusammenhangs zwischen Zähigkeit und Kriechgeschwindigkeit sind die beiden Größen gleich.

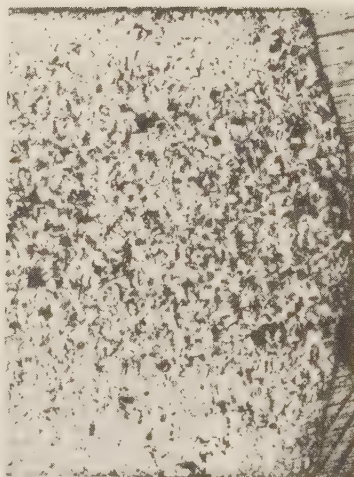
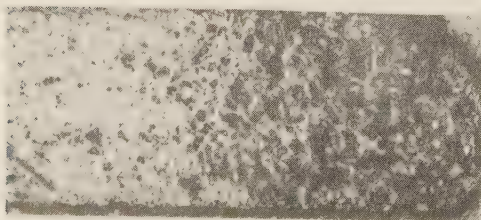
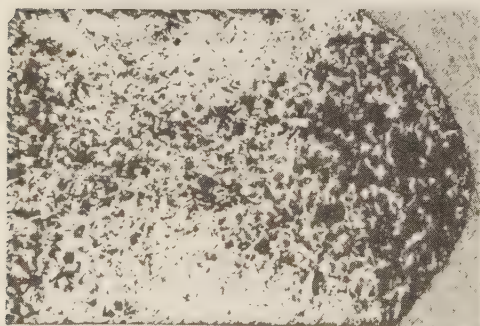
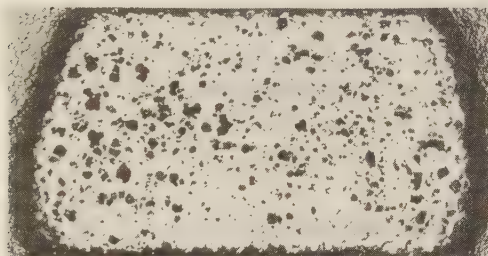
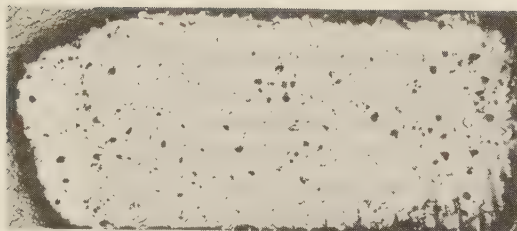
Die Abbildung zeigt, daß bis etwa 30 % 2. Phase kein Einfluß der Teilchengröße vorhanden ist. Ab da sinkt die Kriechgeschwindigkeit mit der Teilchengröße.

### 3.4 Struktur verformter Proben

Insbesondere zur Aufklärung der Verformungskurven der Proben mit hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteilen wurden verformte Proben mikroskopisch untersucht. Die Abb. 13 a bis e zeigen Proben mit verschiedenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten nach verschiedenen Verformungsgraden. Man erkennt mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt eine zunehmende Porosität, insbesondere in den Randzonen der Proben. Sehr schön sind in den Proben mit 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die Druckkegel zu erkennen.

Abb. 13 a-e:  
Längsschliffe verschiedener  
Proben

- a) 20 % 100  $\mu$ m  $\epsilon = 0,72$
- b) 40 % 100  $\mu$ m  $\epsilon = 0,65$
- c) 60 % 100  $\mu$ m  $\epsilon = 0,24$
- d) 60 % 100  $\mu$ m  $\epsilon = 0,60$
- e) 60 % 100  $\mu$ m  $\epsilon = 1,04$



## 4. Ergebnisse der Zugversuche

### 4.1 Mechanische Kenngrößen

Da die Temperaturabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit durch die Druckversuche hinreichend bekannt war, wurden nur für zwei Temperaturen Lastwechselversuche durchgeführt. Die Abb. 14 und 15 zeigen Verformungskurven verschiedener Proben.

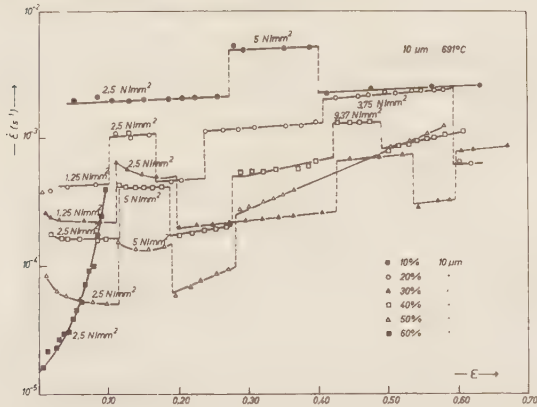


Abb. 14:  $\log \epsilon$ - $\epsilon$ -Darstellung der Zugversuche an Proben mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Korngröße  $10 \mu\text{m}$ ,  $691^\circ\text{C}$

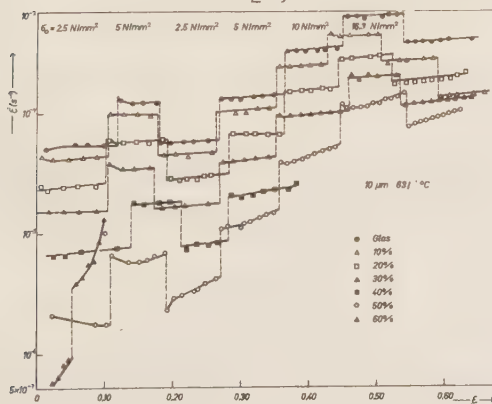


Abb. 15:  $\log \epsilon$ - $\epsilon$ -Darstellung der Zugversuche an Proben mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Korngröße  $10 \mu\text{m}$ ,  $631^\circ\text{C}$

#### 4.1.1 Spannungs- und Dehnungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit

Wie schon im Teil 3 erwähnt, müssen beim Spannungseinfluß zwei Abhängigkeiten unterschieden werden, nämlich

$$\left. \frac{\delta \dot{\epsilon}}{\delta \sigma} \right|_{T, \epsilon = \text{const.}} \quad \text{und} \quad \left. \frac{\delta \dot{\epsilon}}{\delta \sigma} \right|_{T = \text{const.}, \epsilon \text{ variabel}}$$

Der erste Zusammenhang liefert die Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit für einen vorgegebenen Zustand der Probe, der zweite läßt noch dehnungsabhängige Einflüsse zu.

Für den dehnungsunabhängigen Zusammenhang, der durch Spannungswechsel gefunden wird, ergibt sich wie bei den Druckversuchen

$$\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$$

Die gemessenen Spannungsexponenten unterscheiden sich nur unwesentlich von den im Druckversuch ermittelten. Tabelle 5 enthält die aus den verschiedenen Wechseln gemittelten Werte. Es fiel auf, daß bei den Proben mit 50 und 60 Vol.% die Exponenten mit zunehmendem  $\epsilon$  sehr oft abfallen. So war bei einer Probe mit 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100  $\mu\text{m}$ ) der Exponent aus dem ersten Wechsel 2,06, aus dem letzten 1,25.

Tabelle 5

Spannungsexponenten aus Lastwechseln im Zugversuch

| Vol.% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0               | 10              | 20              | 30              |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 10 $\mu\text{m}$              | 1,13 $\pm$ 0,09 | 1,11 $\pm$ 0,05 | 1,16 $\pm$ 0,08 | 1,20 $\pm$ 0,16 |
| 100 $\mu\text{m}$             | 1,13 $\pm$ 0,09 | 1,14 $\pm$ 0,14 | 1,14 $\pm$ 0,04 | 1,20 $\pm$ 0,12 |
| Vol.% $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 40              | 50              | 60              |                 |
| 10 $\mu\text{m}$              | 1,26 $\pm$ 0,15 | 1,37 $\pm$ 0,20 | 2,20            |                 |
| 100 $\mu\text{m}$             | 1,28 $\pm$ 0,25 | 1,36 $\pm$ 0,25 | 1,60 $\pm$ 0,46 |                 |

Die entsprechenden Werte für die Druckversuche sind in Tabelle 3 enthalten.

Um die Dehnungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit zu finden, wurde  $\dot{\epsilon}$  über  $\sigma$  doppeltlogarithmisch aufgetragen (Abb. 16 und 17). Die Proben bis 40 Vol.% zeigen wieder  $\dot{\epsilon} \sim \sigma^m$ , wobei  $m$  im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem Exponenten der Wechselversuche übereinstimmt.

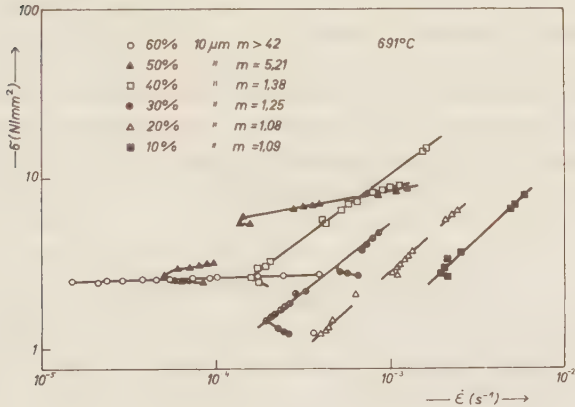


Abb. 16:

Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit bei Proben mit verschiedenen Anteilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$

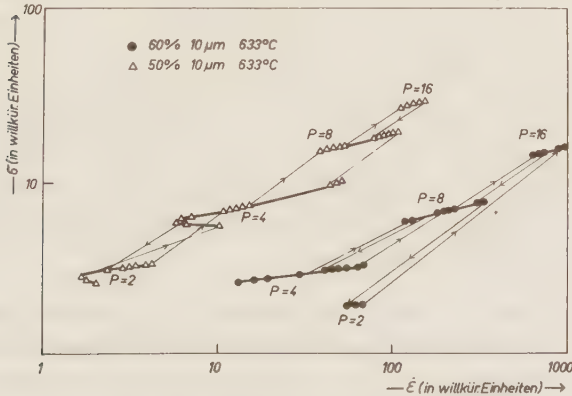


Abb. 17:

Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit bei Proben mit 50 und 60 Vol.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Proben mit 50 und 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  weisen eine starke Zunahme der Kriechgeschwindigkeit mit wachsender Dehnung auf. Dies äußert sich in den Kriechkurven ( $\log \dot{\epsilon} - \epsilon$ ) in einer größeren Steigung; in der  $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$ -Darstellung liegen die Meßpunkte für verschiedene Lasten nicht auf einer Geraden, sondern man erhält gegeneinander parallel verschobene Kurven. Punkte gleicher Dehnung mit verschiedener Spannung (Lastwechsel) liegen auf Geraden mit der Steigung des Lastwechselexponenten, Punkte mit verschiedener Dehnung bei gleicher Spannung dagegen liegen auf Kurven mit sehr viel größerer Zunahme der Kriechgeschwindigkeit. Die Spannungsabhängigkeit von  $\dot{\epsilon}$  läßt sich hier offensichtlich nur als Funktion

$$\dot{\epsilon} = C \cdot \sigma^n \cdot f(\epsilon)$$

beschreiben. Der Zusammenhang  $f(\epsilon)$  läßt sich nur über kleine Verformungsbereiche verfolgen, da die Bruchdehnungen dieser Proben relativ klein sind. Es soll an dieser Stelle nicht versucht werden, eine empirische Funktion zu finden, da in der Diskussion ein qualitativ richtiger Zusammenhang abgeleitet werden soll.

#### 4.1.2 Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit vom Anteil an 2. Phase

Aus Abschnitt 4.1.1 geht hervor, daß ein Vergleich verschiedener Proben für verschiedene Dehnungen unterschiedliche Ergebnisse liefern kann. So wird Glas mit steigendem Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  für kleine Dehnungen sehr viel ~~kriech~~ fester; mit zunehmender Dehnung kann sich dieser Effekt aber sogar umkehren.

Vergleicht man die auf die Dehnung  $\epsilon = 0$  extrapolierten Kriechgeschwindigkeiten, so sieht die Abhängigkeit von der Konzentration der 2. Phase ähnlich aus wie beim Druckversuch (Abb. 12), die Kriechgeschwindigkeit sinkt im Zugversuch etwas langsamer. Für Proben bis 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

verändern sich die relativen Kriechgeschwindigkeiten mit der Dehnung nur wenig. Proben mit 50 und 60 % Sinterkorund dagegen weisen mit steigender Dehnung eine starke Zunahme der Verformungsgeschwindigkeit auf.

#### 4.1.3 Bruchdehnung

Die Bruchdehnung der verschiedenen Proben unterscheidet sich sehr wesentlich. Während sich Glas mit geringen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten sehr stark verformen läßt, bricht es mit 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Korngröße 10  $\mu\text{m}$  stets unter  $\epsilon = 0,10$ . Eine systematische Untersuchung der Bruchdehnungen wäre weit über den Rahmen der Arbeit hinausgegangen, da wegen der statistischen Unsicherheit selbst die Untersuchung der Bruchdehnung als Funktion des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes bei einer einzigen Last eine große Probenzahl und wegen der aufwendigen Herstellung einen sehr großen Zeitaufwand erfordert hätte.

In Tabelle 6 sind deshalb nur die Bruchdehnungen der Proben angegeben, die für die Messung der Spannungsabhängigkeit verwendet wurden. Die Abb. 14 und 15 zeigen, daß diese Proben bis etwa  $\epsilon = 0,7$  verschiedenen Spannungswechseln unterworfen wurden (soweit sie nicht vorher brachen); ab da wurden sie mit konstanter Last bis zum Bruch verformt. Abb. 18 zeigt verschiedene bis zum Bruch gedehnte Proben. Die beiden untersten sind unverformt (mit und ohne "Kopf"), die folgenden haben 60, 50, 40, 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100  $\mu\text{m}$ ) und sind jeweils bis zum Bruch verformt. Die oberste Probe (20 %) war im Versuch nicht gebrochen; der Bruch stammt vom Ausbauen. Um die Spannungsabhängigkeit der Bruchdehnung zu prüfen, wurden einige Proben mit konstanter (verschiedener) Last verformt. Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 6 enthalten.

Man erkennt in Tabelle 6 deutliche Tendenzen:

1. Mit steigendem Anteil 2. Phase sinkt die Bruchdehnung stark ab.
2. Diese Abnahme ist bei den kleineren Teilchen noch stärker ausgeprägt.
3. Mit steigender Spannung sinkt die Bruchdehnung.

Tabelle 6

Bruchdehnungen  $\epsilon_B$  verschiedener Proben bei verschiedenen Lasten

| Vol.-<br>anteil<br>$Al_2O_3$ | 10 $\mu m$                        |                           |      |              |       | 100 $\mu m$ |      |      |              |              |
|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|------|--------------|-------|-------------|------|------|--------------|--------------|
|                              | 20 %                              | 30 %                      | 40 % | 50 %         | 60 %  | 20 %        | 30 % | 40 % | 50 %         | 60 %         |
| 19,8N                        | 1,90 <sup>+</sup>                 |                           |      |              |       |             |      |      |              |              |
| 38,6N                        |                                   |                           |      |              | 0,097 |             |      |      |              |              |
| 77,2N                        |                                   | 1,68 <sup>+</sup>         | 1,18 | 0,80<br>0,59 | 0,097 | 1,74        |      | 0,83 | 0,57<br>0,60 |              |
| 154,4N                       | 1,53 <sup>+</sup><br>1,15<br>1,52 | 1,38 <sup>+</sup><br>1,35 |      |              |       |             | 1,02 | 0,86 |              | 0,19<br>0,47 |

Die Werte mit <sup>+</sup> sind ohne Lastwechsel gemessen.

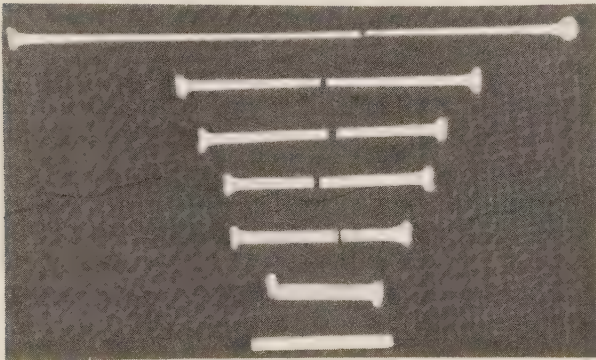


Abb. 18: (siehe Text)

#### 4.2 Spezifische Dichte, Porosität

Nachdem rasterelektronenmikroskopische Bilder in den verformten Proben eine starke Porosität zeigten, wurden Dichtemessungen durchgeführt. Die spezifischen Dichten wurden auf die Werte zu Beginn der Verformung bezogen.

Es interessierte für eine Probenart die Abhängigkeit der Dichte von den Verformungsparametern  $\epsilon$ ,  $\dot{\epsilon}$ ,  $\sigma$ ,  $T$ . Proben mit gleichem  $\epsilon$  und  $\sigma$ , die bei verschiedenen Temperaturen und damit bei verschiedenen Kriechgeschwindigkeiten verformt worden waren, zeigen keine Unterschiede. Proben, die mit gleicher Last verschieden stark verformt wurden, weisen mit steigender Verformung eine steigende Porosität auf. Mit zunehmender Dehnung nimmt aber natürlich auch die Spannung zu, so daß der entscheidende Einfluß auf die abnehmende Dichte noch bei beiden Größen liegen kann. Es wurden deshalb Proben mit verschiedener Last verformt. Eine Auftragung der Dichten gegen die Dehnungen (Abb. 19) zeigt eine Abnahme der Dichte mit dem Verformungsgrad. Bei gleichem Verformungsgrad sind dabei die Proben mit höherer Spannung poröser. (Die Verformungsgrade sind hier aus der Flächenabnahme bestimmt,  $\epsilon = \ln (F_0/F)$ .)

Trägt man diese Dichten gegen die Spannung auf (Abb. 20), so erkennt man, daß offensichtlich auch die Spannung nicht alleine entscheidend für die entstehende Porosität ist. Der Unterschied in den verschiedenen Kurven zeigt vielmehr, daß die Dichte mit steigendem  $\epsilon$  und steigendem  $\sigma$  abnimmt, daß dabei der Verformungsgrad aber die wesentlichere Rolle spielt.

Betrachtet man die Dichtenabnahmen der verschiedenen verformten Proben (Abb. 21 und 22), so erkennt man einen entscheidenden Einfluß des Gehalts an 2. Phase. Die Dichten nehmen mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt stark ab, die Proben mit den 100  $\mu\text{m}$ -Teilchen zeigen dabei stets die grö-

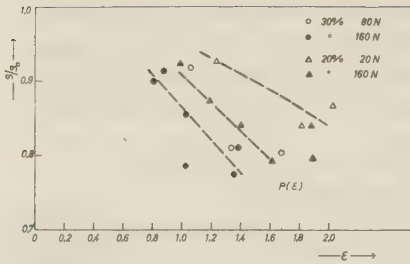


Abb. 19: Dichte als Funktion der Dehnung bei mit verschiedener Last verformten Proben

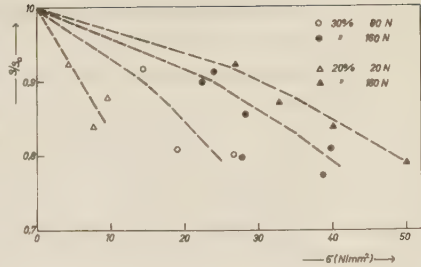


Abb. 20: Dichte als Funktion der Spannung bei mit verschiedener Last verformten Proben

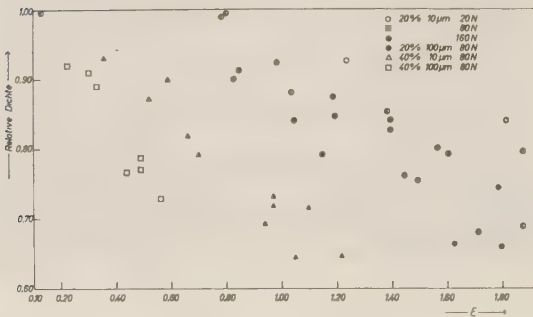
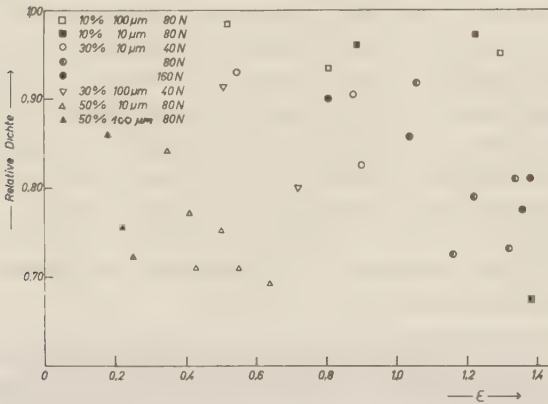


Abb. 21 und 22:  
Dichte verschiedener Proben als Funktion der Dehnung

lere Porosität. Proben mit 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden in die Darstellung nicht aufgenommen, da die im folgenden beschriebene starke Inhomogenität der Verformung keine sinnvollen Messungen zuläßt; die Dichte ist hier lokal äußerst unterschiedlich und von Probe zu Probe sehr verschieden.

Um genauere Aussagen über die Poren zu gewinnen, wurden rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen abgeschlossen. Die Lage der Poren, die auch Aufschluß über den Entstehungsmechanismus liefern sollte, läßt sich dabei besonders gut auf Flächen parallel zur Zugrichtung untersuchen, während die Verteilung (wie vorne beschrieben) auf Kaltbruchflächen geprüft wurde. Die Abb. 23 (Seite 36 ff.) zeigt Oberflächenbilder verformter Proben; die folgenden Bilder (Abb. 24 - 26) stellen Bruchflächen nach verschiedenen Verformungsgraden dar. Die dazu angegebenen Dichten sind aus den Auftriebsmessungen entnommen.

Die Bruchflächenbilder bestätigen qualitativ das Ergebnis der Dichtemessungen. Um über die Porenentstehung nähere Kenntnisse zu gewinnen, wurde die Verteilung der Porengrößen nach verschiedenen Dehnungen für Proben mit 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $10\text{ }\mu\text{m}$ ) aufgenommen (Teilchengrößenanalysator TgZ3 der Fa. Zeiss).

Die Ergebnisse zeigt Abb. 27. Da bei diesem Verfahren Schnitte durch die Poren in willkürlichen Ebenen gelegt werden, bedarf es zur Bestimmung der wahren Porengrößen eines größeren mathematischen Aufwands [22]. Dieser ist hier nicht sinnvoll, da die ausgezählten Porenzahlen (maximal 100 pro Probe) keine statistisch gesicherten Aussagen zulassen und da hier auf die tatsächlichen Verteilungen kein so großer Wert gelegt wird. Die Ergebnisse lassen aber folgende Schlüsse zu:

1. Die Verteilung der Porengrößen ändert sich mit zunehmender Dehnung und Spannung nicht wesentlich.

2. Mit zunehmender Porosität nimmt die Anzahl der Poren entsprechend zu.
3. Die maximalen Porendurchmesser stimmen mit der Partikelgröße der 2. Phase überein.

Die Oberflächenbilder zeigen, daß sich die Proben mit niedrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten recht homogen verformen, die Porosität ist über die Länge im wesentlichen gleichmäßig verteilt.

Die 60 %-Proben dagegen zeigten fast unverformte Gebiete und daneben Bereiche starker Verformung, in denen dann auch sehr rasch größere, zusammenhängende Poren gebildet werden, die zu Anrissen führen (Abb. 23).

Bei Proben mit 40 und 50 % findet ein Übergang statt. Vor allem bei den 50 %-Proben findet man sehr häufig Gruppen von Teilchen, die während der Verformung zusammenbleiben, so daß zwischen ihnen kaum Verformung stattfindet. Die Teilchenverformung nach dem Versuch ist inhomogen, es liegen nebeneinander Gebiete hoher Teilchendichte (die in etwa der Ausgangsdichte entspricht) mit niedriger Verformung und Gebiete hoher Verformung vor, in denen sich die Porosität konzentriert und infolgedessen die Teilchendichte abnimmt. Speziell bei den Proben mit 60 % ist der Großteil der Probe unverformt und nur wenige Stellen zeigen Verformung und starke Rißbildung.

### 4.3 Elektrischer Widerstand

Wie schon vorne erwähnt, wurde versucht, den großen experimentellen Aufwand für die diskontinuierliche Bestimmung der Porosität durch Messung der Leitfähigkeit während der Verformung zu vermeiden. Leider ist die Deutung der Leitfähigkeitsmessungen nicht einfach, da sich hier verschiedene Einflüsse überlagern.

Am auffälligsten ist die starke Zunahme des Widerstandes während der Verformung aufgrund der sich ändernden Probengeometrie. Es wurde versucht, diesen Einfluß rechnerisch zu erfassen. Dazu wurde der Widerstand einer zylindrischen Probe mit quadratischem Querschnitt für Gleichmaßdehnung und für eine elliptische Gestalt als Funktion der Dehnung berechnet (s. Anhang). Abb. 28

zeigt die angenommene elliptische Probenkontur für verschiedene Dehnungen, ein Vergleich mit den Proben auf Abb. 18 beweist die gute Übereinstimmung. Auf Abb. 29 ist der Widerstand für die beiden Probenformen als Funktion der Dehnung aufgetragen. Wichtig ist vor allem, daß der Widerstand bei gegebener Probenverlängerung für Gleichmaßdehnung den kleinstmöglichen Wert annimmt.

Ein weiterer möglicher Einfluß auf den Widerstand ist eine Temperaturabweichung über die Probenlänge bei starker Dehnung. Da die Probe während der Verlängerung aus dem heißesten Teil des Ofens gelangen kann, würde dieser Effekt den Widerstand zu größeren Werten verschieben. Eine mögliche Wirkung der Poren auf die Leitfähigkeit müßte sich diesen Einflüssen überlagern.

In Abb. 29 sind Meßwerte des relativen Widerstandes (bezogen auf den Wert zu Beginn der Verformung) von verschiedenen Proben eingetragen. Man erkennt, daß die Leitfähigkeit bei Glas mit 10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gut auf der für die elliptische Probengestalt ohne Poren berechneten Kurve liegt. Mit steigendem Anteil 2. Phase, und damit auch mit steigender Porosität, steigt der Widerstand langsamer an, als aus Geometrie Gründen zu erwarten. Die Einflüsse waren dabei nicht abhängig von der Verformungsgeschwindigkeit.

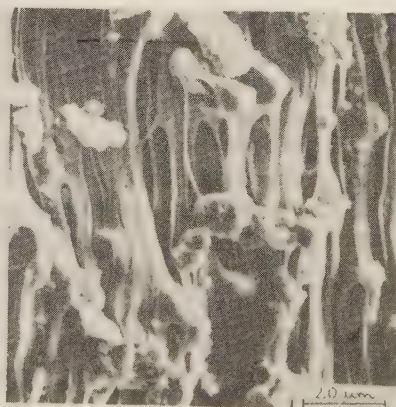
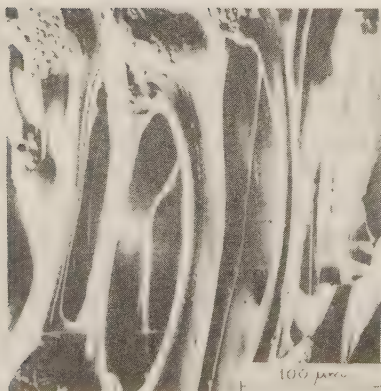
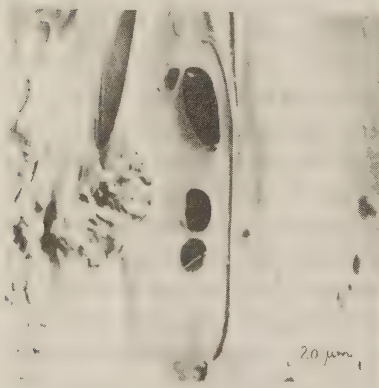
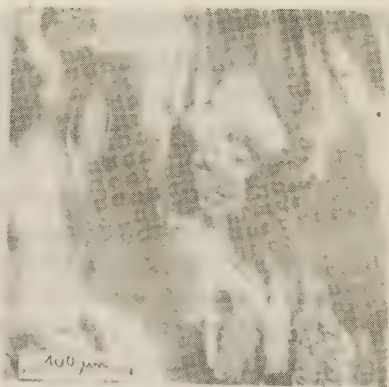
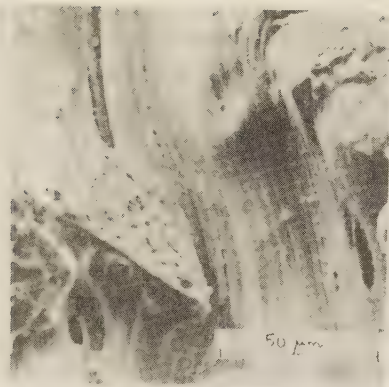


Abb. 23:

Oberflächen verformter Proben

- |    |      |             |                                                                                |
|----|------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| a) | 30 % | 100 $\mu$ m | Fließfiguren, einige entstehende Poren                                         |
| b) | 40 % | 100 $\mu$ m | Poren in der Glasmatrix                                                        |
| c) | 40 % | 100 $\mu$ m | Große Pore im Inneren, die dünne Wand zur Oberfläche reißt mehrfach ein        |
| d) | 20 % | 100 $\mu$ m | Das Einreißen der Wand bewirkt Porenvergrößerung, einzelne Glasfäden entstehen |
| e) | 40 % | 100 $\mu$ m | Zusammenwachsen der Poren führt zur Anrißbildung                               |
| f) | 40 % | 10 $\mu$ m  | wie e)                                                                         |

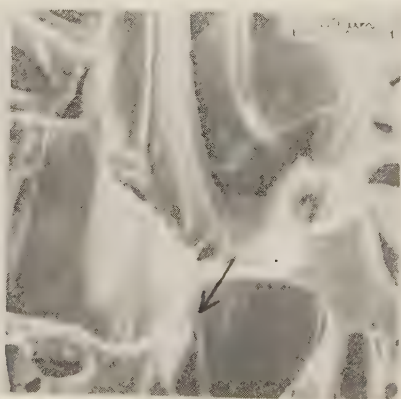
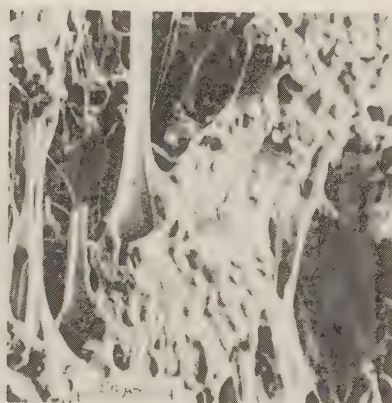
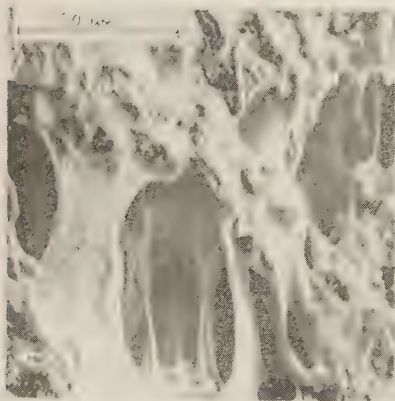
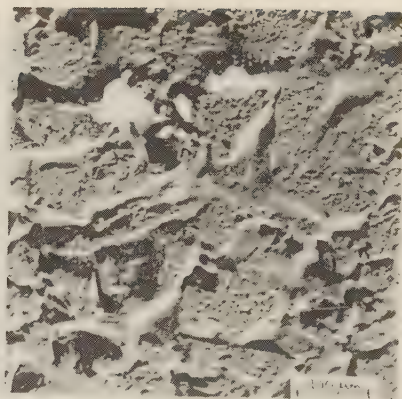
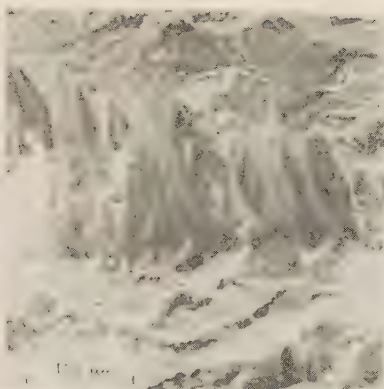


Abb. 23:

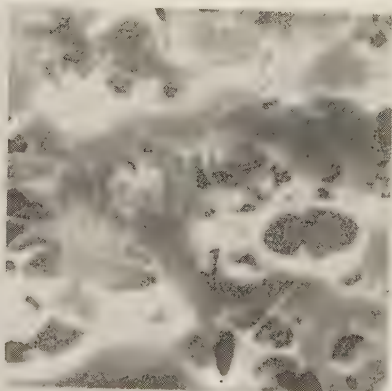
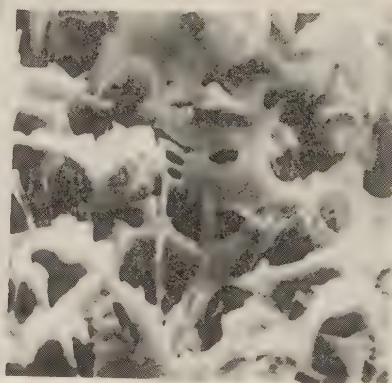
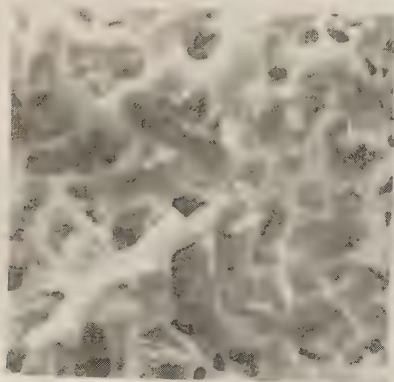
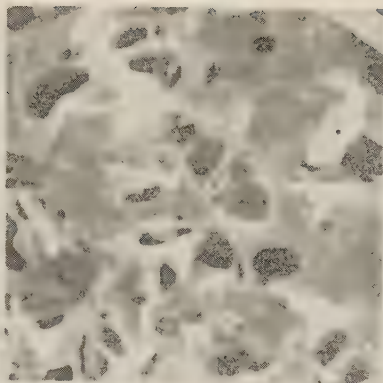
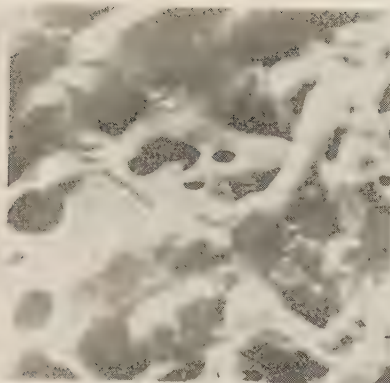
Oberflächen verformter Proben

- |    |      |                   |                                                                                   |
|----|------|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| g) | 60 % | 100 $\mu\text{m}$ | Stark inhomogene Verformung, Anriß-<br>bildung durch Zusammenwachsen der<br>Poren |
| h) | 60 % | 100 $\mu\text{m}$ | Unverformte Stelle der gleichen Probe                                             |
| i) | 60 % | 10 $\mu\text{m}$  | Porenwachstum weit fortgeschritten                                                |
| k) | 60 % | 10 $\mu\text{m}$  | rechts unten: große Pore<br>links oben: Blick auf die Bruchflä-<br>che            |

Abb. 24:

Querschnitte unzerbrochener Proben (durch Brechen bei  
Raumtemperatur nach dem Versuch entstanden)

- |    |      |                   |                                                                                                                                |
|----|------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a) | 10 % | 10 $\mu\text{m}$  | Geringe Porosität auch nach großer<br>Verformung ( $\epsilon = 1,30$ )                                                         |
| b) | 40 % | 100 $\mu\text{m}$ | Porenbildung weit fortgeschritten.<br>Das beschriebene Einreißen der Po-<br>renwände (s. Seite 62) beginnt ge-<br>rade (Pfeil) |



20  $\mu$ m

Abb. 25:

Porenzunahme während der Verformung

(Proben wie in Abb. 24 beschrieben)

|    |      |            |                   |                          |
|----|------|------------|-------------------|--------------------------|
| a) | 40 % | 10 $\mu$ m | $\epsilon = 0,30$ | Relative Dichte = 95,8 % |
| b) | 40 % | 10 $\mu$ m | $\epsilon = 0,65$ | " " = 81,8 %             |
| c) | 40 % | 10 $\mu$ m | $\epsilon = 0,90$ | " " = 69,2 %             |
| d) | 40 % | 10 $\mu$ m | $\epsilon = 1,11$ | " " = 58,7 %             |
| e) | 20 % | 10 $\mu$ m | $\epsilon = 0,82$ | " " = 96,7 %             |
| f) | 20 % | 10 $\mu$ m | $\epsilon = 1,69$ | " " = 74,3 %             |

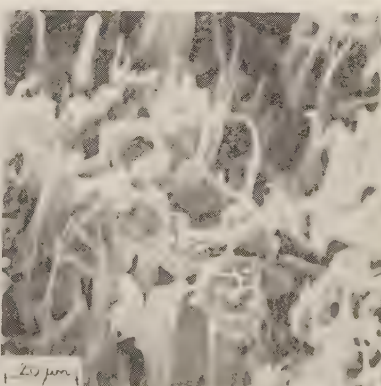
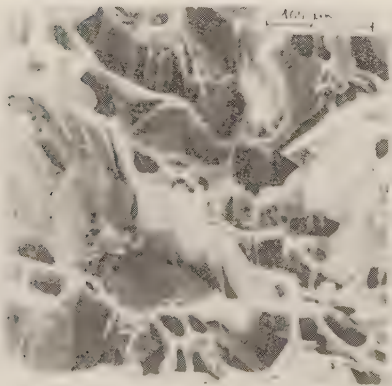
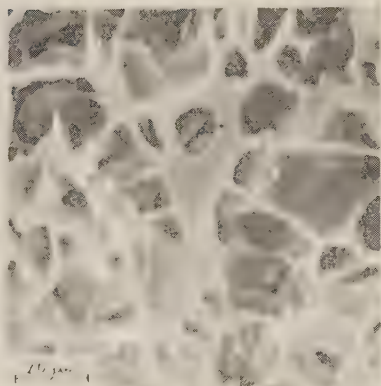
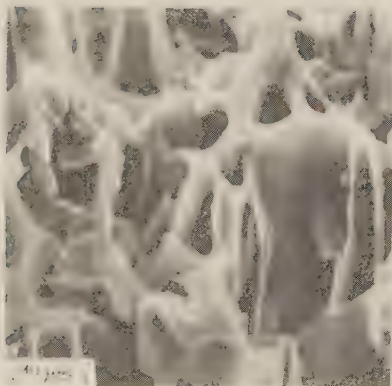
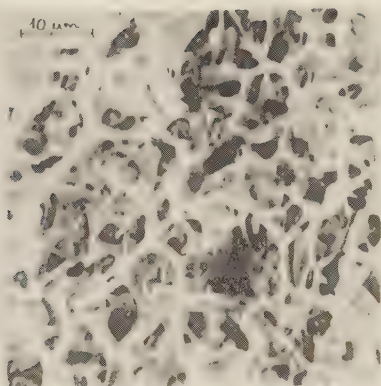


Abb. 26:

Bruchflächen verschiedener Proben

- a) 20 % 10  $\mu\text{m}$
- b) 40 % 10  $\mu\text{m}$
- c) 50 % 10  $\mu\text{m}$
- d) 50 % 10  $\mu\text{m}$
- e) 50 % 100  $\mu\text{m}$
- f) 60 % 10  $\mu\text{m}$

Die Bruchflächen erläutern und belegen den ab Seite 60 näher diskutierten Bruchvorgang: Brucheinleitung durch Zusammenwachsen der ursprünglich isolierten Poren; Gewaltbruch, sobald die Glasphase einen bestimmten Querschnitt unterschreitet. So zeigt Bild a) einen großen Glasanteil der Bruchfläche, da sich die Probe äußerlich stark einschnürt, während d) bis f) an wenig eingeschnürten Proben die hohe Porosität in der Bruchfläche zeigen.

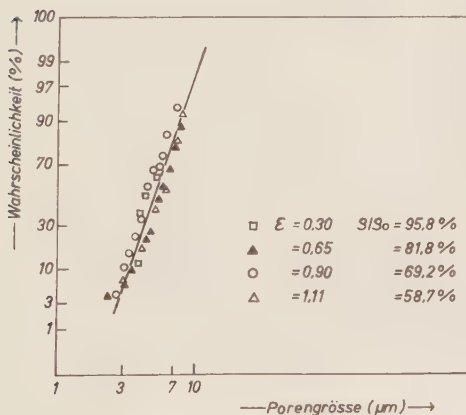


Abb. 27:

Porengrößenverteilung nach verschiedenen Dehnungen (40 %, 10  $\mu\text{m}$ )

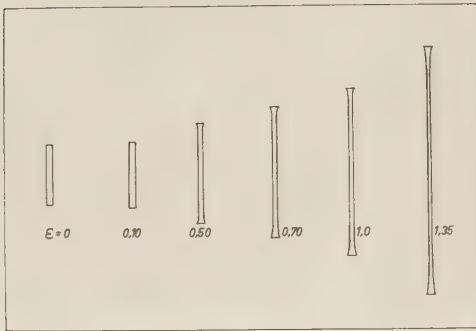


Abb. 28:

Probengestalt der Modellrechnung nach verschiedenen Dehnungen

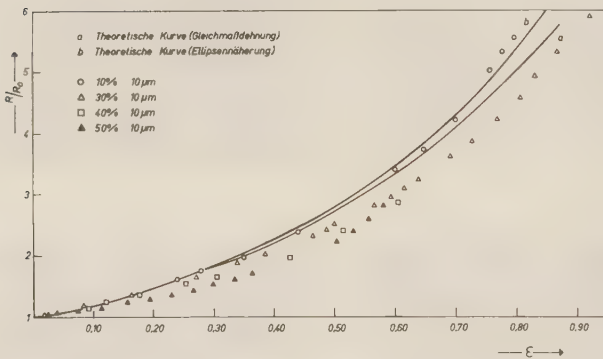


Abb. 29:

Elektrischer Widerstand als Funktion der Dehnung (Gleichmaßdehnung, Ellipsennäherung und Meßergebnisse)

## 5. Diskussion

=====

### 5.1 Spannungs- und Dehnungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit

#### 5.1.1 Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit

Die gefundene Zunahme des Spannungsexponenten  $n$ , d.h. die allmähliche Abweichung vom Newton'schen Verhalten bei reinem Glas mit steigendem Gehalt an 2. Phase (Tabellen 3 und 5), ist aus der Rheologie der Suspensionen bekannt. Lee [23] gibt als Grenze für Newton'sches Verhalten eine Volumenkonzentration der Teilchen von 25 % an. In der Literaturübersicht von Rutgers [24] für die rheologischen Eigenschaften von Suspensionen harter Kugeln in Newton'schen Flüssigkeiten sind ebenfalls eine Reihe von Grenzwerten aufgeführt. Sie liegen ebenfalls im Mittel bei 25 %, der höchste Wert ist 50 %. Hydrodynamische Betrachtungen verlangen allerdings, daß eine Suspension von Kugeln einheitlicher Größe in einer Newton'schen Flüssigkeit Newton'sches Verhalten zeigt, solange die Kugeln gleichmäßig verteilt sind und solange die Suspension nicht in die Nähe der Grenzkonzentration für lose Packung, nämlich 52 %, gelangt [25].

Es ist bekannt, daß mit der Abweichung der Teilchen von einer Kugelgestalt bei kleineren Konzentrationen nicht-lineares Verhalten auftritt [26]. Für Asphalt, d.h. für Bitumen und Füllmaterial, wird z.B. gefunden, daß ab 10 % 2. Phase wesentliche Abweichungen vom linearen Verhalten auftreten [27]. Diese "Strukturviskosität" wird darauf zurückgeführt, daß mit steigender Verformungsgeschwindigkeit eine Ausrichtung der Teilchen stattfindet. Während sich Kugeln in einem Geschwindigkeitsgradienten mit konstanter Winkelgeschwindigkeit drehen, ist diese Rotation bei nicht-isometrischen Teilchen gestört, sie halten sich im Mittel länger in einer für die Verformung

günstigen Orientierung auf. Mit steigender Verformungsgeschwindigkeit nimmt diese Ausrichtung zu [26] und führt zu einer schneller als linear mit der Spannung anwachsenden Dehngeschwindigkeit.

Hennicke [15] findet bei seinen schon beschriebenen Torsionsmessungen bei Versätzen, die etwa 65 % Glasphase enthalten sollten, Exponenten zwischen 1,5 und 2,2; bei Versätzen mit etwa 35 % Glasphase 2,9 bis 3,7. Die Exponenten waren im wesentlichen temperaturunabhängig. Diese Werte sind hoch im Vergleich zu den hier gemessenen Exponenten. Es muß aber berücksichtigt werden, daß bei Hennicke ein sehr komplexes Gefüge mit vielen verschiedenen Phasen und einem Spektrum von Korngrößen vorliegt. Darüber hinaus finden die Messungen von Hennicke in einem Temperaturbereich statt, in dem die kristallinen Phasen teilweise verformbar sein müssen.

#### 5.1.2 Dehnungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit im Druck

Die Änderung der Kriechgeschwindigkeit während der Verformung ist, wie vorne gezeigt, nicht nur auf die Änderung der Spannung aufgrund der sich ändernden Geometrie zurückzuführen.

Bei den Proben bis 30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  folgte dem rascheren Abfall von  $\dot{\epsilon}$  bis etwa  $\epsilon = 0,05$  ein stationärer Bereich mit der Steigung des Wechsel-exponenten. Mangelnde Planparallelität der Stirnflächen der Proben zu Beginn der Verformung und Inhomogenitäten der Teilchenverteilung, die beide bei Verformungsanfang eine zu hohe Kriechgeschwindigkeit ergeben, erklären den ersten Abfall. Das dann einsetzende stationäre Kriechen entspricht den Erwartungen; die Übereinstimmung der Steigung mit den Spannungsexponenten des Wechsels zeigt einerseits, daß hier keine  $\epsilon$ -abhängigen Effekte auftreten, andererseits, daß die Reibung an den Stempeln keine wesentliche Rolle spielt.

Der stärkere Abfall der Kriechgeschwindigkeit ab etwa  $\epsilon = 0,6$  bis  $0,7$  ist dagegen zweifellos auf Stempelreibung zurückzuführen. Das Verhältnis der Probenhöhe zum -durchmesser wird hier ungünstig.

Ein qualitativ anderes Verhalten zeigten die Proben mit höheren Anteilen an 2. Phase. Speziell bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten von 60 % folgte dem anfänglichen starken Abfall von  $\dot{\epsilon}$  ein Minimum der Kriechgeschwindigkeit zwischen  $\epsilon = 0,04$  und  $0,15$ , ein Anstieg, ein Maximum bei etwa  $0,4$  und ein anschließender Abfall (Abb. 10). Der Grund für dieses Verhalten dürfte darin zu sehen sein, daß Proben mit 60 % einer harten Phase nicht mehr homogen verformbar sind.

Für Gefüge mit 95 % kristallinem Anteil und 5 % Glasphase als Korngrenzenfilm begründet Ashbee [8], daß größere Verformungen nur durch gleichzeitige Verformung der Kristalle oder durch Aufreißen der Korngrenzen möglich sind. (Für einphasige Systeme ist diese Betrachtungsweise für das Korngrenzengleiten allgemein bekannt.) Die Frage ist nun, bis zu welchen Volumenkonzentrationen die weiche Phase die gesamte Verformung bei konstantem Volumen, also ohne Porenbildung, übernehmen kann.

Powers und Wiler [28] berichten, daß schon bei einer Volumenkonzentration der harten Phase von 40 % nur begrenzte Verformung möglich ist, bis die Teilchen Kontakt bekommen. Verformung über diese Grenze hinaus zerstört die innere Struktur und ergibt Porosität.

Da in der Literatur hierüber sonst keine Angaben zu finden waren, wurde eine einfache Abschätzung durchgeführt. Hierzu wurde von der dichtesten Kugelpackung ausgegangen. Ein gleichseitiges Tetraeder (Seitenlänge  $a_0$ , Höhe  $h_0$ ) als Grundeinheit dieser Struktur werde gestaucht. Zu jeder Verformung ergibt sich ein volumen gleiches Tetraeder mit den Kantenlängen  $a$  und  $b$ . Setzt man in die Tetraederecken zu Beginn Kugeln mit Radius  $r$ ,

dann berühren sich diese bei Verformung, sobald  $b$  gleich dem Durchmesser wird; eine weitere Verformung ist dann bei Volumenkonstanz nicht mehr möglich (Abb. 30).

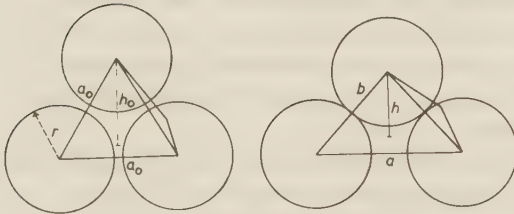


Abb. 30:

Prinzipiskizze zur Stauchung eines Tetraeders

a) Tetraeder ungestaucht

b) Tetraeder bis zur Berührung der Kugeln verformt

Für die Kantenlängen  $a$  und  $b$  des gestauchten Tetraeders findet man unter Berücksichtigung der Volumenkonstanz

$$a = \sqrt{\frac{\sqrt{6} a_0^3}{3} \frac{1}{h}}$$

$$b^2 = h^2 + \frac{a^2}{3}$$

$$= h^2 + \frac{\sqrt{6} a_0^3}{9h}$$

Setzt man in die Tetraederecken Kugeln mit Radius  $r$ , so beträgt die Raumerfüllung

$$R = \frac{8r^3 \pi}{3a_0^3 \cdot \sqrt{2}}$$

Die mögliche Verformung bis zum Zusammenstoß der Kugeln ist

$$\varepsilon = \ln \frac{h_{\min}}{h_0}$$

$h_{\min}$  ergibt sich dabei aus der Forderung, daß  $b$  nicht kleiner als  $2r$  werden darf.

Abb. 31 zeigt das Ergebnis der Rechnung. Der Kugelradius folgt daraus, daß  $a_0$  willkürlich gleich 1 gesetzt wurde. Ab einem Kugelradius von 0,445 findet keine Berührung der Kugeln mehr statt, das Tetraeder läßt sich zu einer Ebene zusammendrücken.

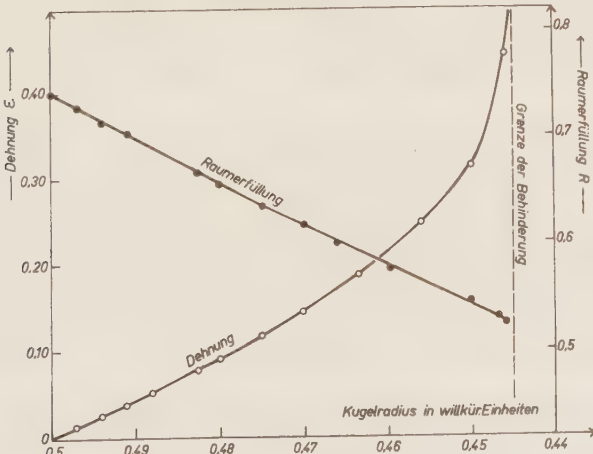


Abb. 31:

Ergebnisse der Modellrechnung (Raumerfüllung und maximale Verformung als Funktion des Kugelradius)

Man erkennt, daß für eine Raumerfüllung von 0,6 eine Dehnung von 0,18 bis zur Berührung der Kugeln und damit bis zum Ende der Verformung (bei Volumenkonstanz) möglich ist. Ab einer Raumerfüllung von 0,52 dagegen ist unbegrenzte Verformung möglich.

Zweifellos ist diese Betrachtung für das hier untersuchte System zu einfach, da regellos angeordnete Teilchen von willkürlicher Gestalt eine statistische Verteilung von möglichen lokalen Verformungsgraden ergeben. Die Ergebnisse können aber doch als grobe Abschätzung für die Verhältnisse gelten.

Der Verformungsverlauf stellt sich also folgendermaßen dar: Zu Beginn verformt sich das System relativ leicht, die Glasphase trägt diese Verformung. In Druckrichtung verringern sich die Teilchenabstände, es kommt zu Berührungen der Körner, die Verformungsgeschwindigkeit sinkt. Trotz noch möglicher Drehungen und besserer Anordnung der Körner müßte die Verformung nach geringen Verformungsgraden stehenbleiben, die Modellrechnung ergibt eine grobe Abschätzung der erzielbaren Dehnung.

Die starken lokalen Spannungen können keine wesentliche Verformung der kristallinen Phase hervorrufen. Sie genügen aber, um die Glasphase an diesen Stellen aufzureißen. Daß die Porenbildung in der Glasphase und nicht an der Grenze Glas-Kristall einsetzt, ist wegen der guten Benetzung zu erwarten, und wird für den ähnlichen Vorgang im Zugversuch aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abb. 23) klar.

Die statistische Verteilung der Korundpartikel führt lokal zu Zugspannungen und damit zur Porenbildung. Mit der Verformung ändern sich diese Spannungen laufend, wegen der außen angelegten Kraft überwiegen dabei im Mittel die Druckspannungen. Insbesondere innerhalb der bekannten Druckkegel führt dies dazu, daß sich die für

die einzelnen Verformungsschritte nötigen Poren anschließend weitgehend wieder schließen. Die in Abb. 13 c - e gezeigte Porenverteilung über den Probenquerschnitt wird hieraus verständlich.

Aus dieser Betrachtung folgt das Minimum der Kriechgeschwindigkeit und der anschließende Wiederanstieg. Das Minimum ist verknüpft mit der einsetzenden Porenbildung, die die weitere Abnahme der Kriechgeschwindigkeit verhindert. Mit zunehmender Verformung, d.h. mit Verkürzung und Ausbauchung der Proben, liegt ein abnehmender Bruchteil des Volumens relativ dicht vor, der äußere Probenteil setzt der Verformung kaum Widerstand entgegen, die Verformung wird beschleunigt.

Das Maximum und der anschließende Wiederabfall von  $\dot{\epsilon}$  hängt zweifellos mit Reibungseffekten an den Stempeln zusammen.

Das hier geschilderte Bild stützt sich auf die mikroskopischen Aufnahmen verformter Proben (Abb. 15 c - e). Man erkennt die einsetzende Porosität außerhalb der Druckkegel, die Zunahme des lockeren Gefüges und die Randschichten nahe den Stempeln.

Der Übergang des Verhaltens zwischen den Proben mit niedrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten und denen mit 60 % ergibt sich aus der statistischen Verteilung der Teilchen. Es gibt mit steigender Konzentration in zunehmendem Maße lokale Teilchendichten, die nicht mehr homogen verformbar sind und Porenbildung erfordern. Die Abb. 15 a und b zeigen den allmählichen Übergang.

### 5.1.3 Dehnungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit im Zug

Die Proben mit niedrigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten zeigen auch im Zugversuch das erwartete Verhalten: stationäres Kriechen mit dem Spannungsexponenten der Wechselversuche. Die Kriechgeschwindigkeit läßt sich als eindeutige Funktion der Spannung darstellen; die Dehnung hat keinen Einfluß. Dieses Ergebnis scheint etwas überraschend, denn auch bei diesen Proben trat, wie vorne gesagt, während der Verformung erhebliche Porosität auf. Boettner und Robertson [29] haben darauf hingewiesen, daß das Material aus den Poren zumindest teilweise zur Verlängerung der Probe dient und die Porenbildung somit einen Beitrag zur Kriechgeschwindigkeit liefert. Diese Deutung ist nicht ohne Widerspruch. Das Material aus den Poren kann zwar zu einer Verlängerung der Probe führen, dies ersetzt aber nur die ohne Lochbildung für die gleiche Verlängerung nötige äußere Querschnittsabnahme. Es wird also bei der Verformung mit Porenbildung die nötige äußere Einschnürung durch die entsprechende innere ersetzt. Bei homogener Verteilung der Poren wird der tragende Querschnitt, und damit die Spannung, bei gegebener Dehnung nicht beeinflußt. In 1. Näherung ist also kein Einfluß auf die Kriechgeschwindigkeit zu erwarten.

Es läßt sich aber verstehen, daß die Porenbildung die Kriechgeschwindigkeit erhöht, wenn sie die Verformungsvorgänge erleichtert; als einen Fall hatten wir im vorigen Abschnitt Poren kennengelernt, die den Zusammenhang des Gefüges lockern und damit erst eine wesentliche Dehnung ermöglichen. Ähnlich könnte es auch bei den glasreichen Proben sein, denn Poren dürften gerade da entstehen, wo die Matrix besonders ungünstige Fließbedingungen vorfindet. Ohne Bildung von Poren können diese Stellen die Verformung wesentlich behindern.

Daß wir trotzdem bei diesen Proben keinen Einfluß auf die Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit finden, ist verständlich. Die Porosität nimmt in etwa proportional zu  $\epsilon$  zu, dieser Beitrag ist also während der Verformung etwa konstant. Bei der schwachen Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von  $\sigma$  fällt diese Erhöhung im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht auf.

Bei den Proben mit 50 und 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde ein sehr hoher Spannungsexponent bei variablem  $\epsilon$  gefunden, während der Exponent aus Wechselversuchen mit dem der Druckversuche übereinstimmte. Wie im Druckversuch sind aus Kompatibilitätsgründen wieder Poren während der Verformung nötig, ihre Bildung könnte die Kriechgeschwindigkeit beschleunigen. Noch wesentlicher aber schien der Befund aus den rasterelektronenmikroskopischen Bildern, die eine stark inhomogene Dehnung dieser Proben zeigten. Es finden sich, wie schon im Teil 4.2 gezeigt, Gebiete hoher Verformung und Porosität neben fast unverformten Bereichen. Diese inhomogene Verformung kann aber entscheidenden Einfluß auf die Kriechkurve und damit auf die gemessenen Abhängigkeiten haben:

Die bei der Bestimmung des Spannungsexponenten verwendeten Größen  $\dot{\epsilon}$  und  $\sigma$  berechnet man aus den Meßgrößen (Probendehnung als Funktion der Zeit) unter der Annahme von Gleichmaßdehnung. Dies geht in die Rechnung entscheidend ein. Verformen sich z.B. nur 10 % der Probe, die restlichen 90 % dagegen gar nicht, so ist die Kriechgeschwindigkeit im sich verformenden Teil (zu Beginn) um einen Faktor 10 größer als die unter Vernachlässigung der Inhomogenität berechnete. Andererseits nimmt die Spannung mit der Verlängerung viel rascher zu, da der verformbare Probenteil die gesamte Dehnung trägt und sich infolgedessen stärker einschnürt. (Diese Einschnürung kann natürlich wieder an inneren Oberflächen, also Poren, geschehen.) Die aufgetragenen

Größen, die aus der Gleichmaßdehnung errechnet wurden, können also einen völlig falschen Zusammenhang vortäuschen.

Unter der vereinfachenden Annahme, daß sich nur ein konstanter Teil der Probe verformt, wurde zwischen der scheinbaren, d.h. der aus der Gleichmaßdehnung berechneten Kriechgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_s$  und der scheinbaren Spannung  $\sigma_s$  folgender Zusammenhang berechnet (Anhang):

$$\dot{\epsilon}_s \sim \sigma_o^n \frac{\left(\frac{l_o}{L_o} - 1 + \frac{\sigma_s}{\sigma_o}\right)^{n+1}}{\left(\frac{l_o}{L_o}\right)^n \cdot \frac{\sigma_s}{\sigma_o}}$$

$\sigma_o$  ... Spannung zu Beginn der Verformung

$l_o/L_o$  ... sich verformender Bruchteil

Dabei wurde zwischen wahrer Verformungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}_w$  und wahrer Spannung  $\sigma_w$  der Zusammenhang

$$\dot{\epsilon}_w \sim \sigma_w^n \quad (n \text{ aus Lastwechseln})$$

angenommen.

Man erkennt, daß sich bei konstantem  $\epsilon$ , d.h. konstantem

$\sigma_s/\sigma_o$ , der richtige Zusammenhang  $\dot{\epsilon}_s \sim \sigma_o^n$  ergibt. Die Abb. 32 und 33 zeigen so berechnete  $\dot{\epsilon}_s - (\sigma_s)$ -Kurven für zwei Spannungsexponenten  $n$  und verschiedene Bruchteile  $l_o/L_o$ . Die Grundspannungen  $\sigma_o$  wurden gleich 1, 2 und 4 gesetzt, da es auf absolute Werte nicht ankommt.

Die so berechneten Kurven stimmen qualitativ sehr gut mit den gemessenen überein. Die Abweichung der Kurven von der Linearität in  $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$ -Darstellung läßt sich experimentell kaum nachweisen, da hierzu höhere Verformungsgrade nötig wären, um einen größeren Spannungsbe-  
reich (ohne Wechsel) zu überstreichen. Die gute Übereinstimmung der Kurven läßt aber doch vermuten, daß die gefundene Inhomogenität für das Verhalten verantwortlich ist.

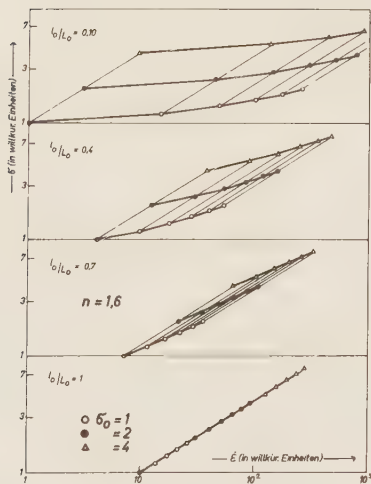
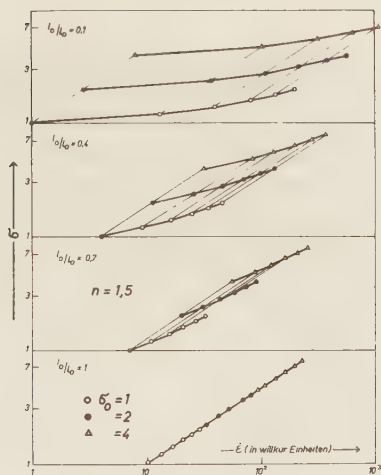


Abb. 32 und 33:

Ergebnis der Modellrechnung: Abhängigkeit der scheinbaren Kriechgeschwindigkeit von der scheinbaren Spannung für verschiedene Bruchteile  $l_0/L_0$ .

Abb. 32:  $n = 1,5$

Abb. 33:  $n = 1,6$

Die stärkeren Linien geben die Abhängigkeit ohne Lastwechsel, die schwächeren verbinden Punkte mit gleicher Dehnung (verschiedene Grundlast).

Ein quantitativer Vergleich der Werte scheint problematisch, da hier viele Fehler möglich sind. Insbesondere die Annahme eines konstanten, verformungs- und spannungsunabhängigen verformbaren Bereiches und die Vernachlässigung des Poreneinflusses auf die Kriechgeschwindigkeit können zu einer falschen Beurteilung führen. Unter Vernachlässigung dieser Fehler erhält man für Proben mit 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etwa ein Verhältnis von  $l_0/L_0$  von 0,1, bei 50 %-Proben von 0,4 - 0,5.

## 5.2 Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von Konzentration und Korngröße der 2. Phase

---

Die Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit vom Gehalt an 2. Phase wird in der Literatur ausführlich diskutiert. Insbesondere Systeme mit viskoser Matrix, also vor allem Suspensionen in Flüssigkeiten, Asphalt und Beton, werden eingehend behandelt.

Exakte Theorien gibt es allerdings nur für stark verdünnte Lösungen, also bei vernachlässigbarer Teilchenwechselwirkung. Der Einfluß auf die Zähigkeit stammt hier von den Störungen des Strömungsfeldes, da, wie in der Hydrodynamik üblich, angenommen wird, daß die Flüssigkeit an der Teilchenoberfläche eine verschwindende Relativgeschwindigkeit besitzt. Einstein [30] gab die Zähigkeit für eine Suspension harter Kugeln an; andere Arbeiten behandeln elastische [31] und viskose [32] Kugeln und harte Ellipsoide [33]. Die Theorien gelten nur bis zu Konzentrationen von einigen Prozent.

Wenn das Volumen der 2. Phase zunimmt, wird die Behandlung sehr kompliziert. Teilchenwechselwirkung und -stöße, zufällige Aggregationen und Turbulenz der Strömung bereiten für Suspensionen von Kugeln große Schwierigkeiten, für nichtsphärische Teilchen kommen Drehungen und komplexe Strömungsverhältnisse hinzu. Es kann nicht die Aufgabe dieser Arbeit sein, näher auf die Fülle theoretischer Ansätze und semiempirischer Formeln einzugehen. Für diese Frage sei auf die umfangreiche Literaturübersicht von Rutgers [34], auf das Kapitel "The viscosity of particulate systems" bei Happel und Brenner [25] und auf den Beitrag von Frisch und Simha [35] verwiesen.

In der letztgenannten Arbeit und bei Lee [23] finden sich auch umfangreiche experimentelle Ergebnisse. Die Werte sind sehr ähnlich mit den hier gefundenen; es scheint wenig sinnvoll, unter den vielen aus der Lite-

ratur angebotenen Zusammenhängen den am besten passenden herauszusuchen, da die Formeln im allgemeinen keine Rückschlüsse auf interne Vorgänge oder Mechanismen erlauben.

Ich möchte mich hier auf eine Abbildung aus der Literatur beschränken (Abb. 34 aus [27]), ein Vergleich mit den eigenen Werten (Abb. 12) zeigt die Ähnlichkeit der Resultate.

Die Theorien ergeben alle, daß die relativen Zähigkeiten, also das Verhältnis der Zähigkeit der Suspension zu der des reinen Lösungsmittels, unabhängig von der Größe der dispergierten Phase ist. Die gemessene stärkere Abnahme der Kriechgeschwindigkeit für die kleineren Teilchen ab 40 % Konzentration ist aber verständlich: Die Theorien setzen stets glatte Partikeloberflächen voraus. Moore [26] weist aber darauf hin, daß bei rauhen Oberflächen die relative Zähigkeit mit abnehmen der Größe ansteigt. Dies hängt damit zusammen, daß in diesem Fall ein Teil der Matrixphase fest angelagert wird und somit nicht mehr für die Verformung zur Verfügung steht. Das effektive Teilchenvolumen ist also größer als das rechnerisch ermittelte. Mit abnehmender Größe, also zunehmender Oberfläche (bei konstantem Volumen) nimmt dieser Effekt zu. Nach Reiner [36] kann dies auch einen Beitrag zur Nichtlinearität bei der Spannungsabhängigkeit liefern, da die immobilen Säume mit steigender Schergeschwindigkeit abnehmen.

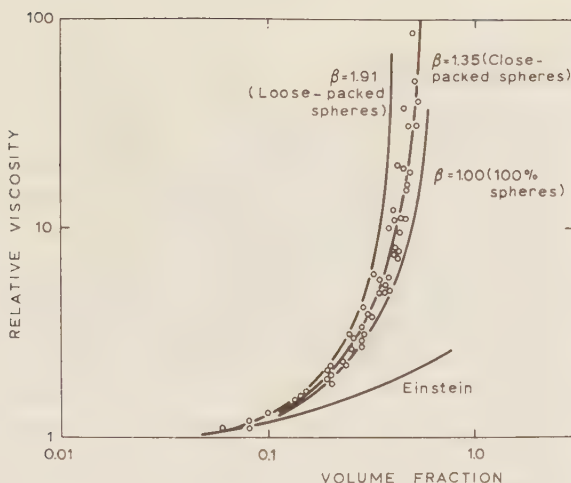


Abb. 34:

Relative Zähigkeit als Funktion des Gehalts an 2. Phase  
(aus [27])

### 5.3 Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Temperatur

In der Diskussion im Abschnitt 5.2 wurde stets nur die relative Zähigkeit betrachtet; die absoluten Werte spielen in der Theorie nirgends eine Rolle (sonst wäre es nicht erlaubt, daß wir unsere Meßwerte, die bei  $\eta_0$ -Werten von  $10^{10} - 10^{13}$  Poise gefunden wurden, mit denen der Literatur vergleichen, die im allgemeinen bei Zähigkeiten des Lösungsmittels  $\eta < 1$  Poise gefunden wurden). Daher ist es verständlich, daß die  $\dot{\epsilon}(T)$ -Kurven im wesentlichen parallel zu der des Glases verlaufen, d.h. die relativen Zähigkeiten sind temperaturunabhängig. Die einzige Abweichung der 100  $\mu$ m-Proben bei hohen Temperaturen dürfte daran liegen, daß weniger die Zähigkeit des Glases als vielmehr die Teilchendrehung und Porenbildung geschwindigkeitsbestimmend werden.

## 5.4 Bruchverhalten

### 5.4.1 Porenbildung, Gesamtporosität

Die Bildung von Poren während des Kriechens ist auch in (nominell) einphasigen Werkstoffen bekannt. (Eine Übersicht über die Literatur gibt Ilschner [37]). In dispersionsgehärteten Materialien tritt an den Teilchen nach geringen Dehnungen Lochbildung auf, das Zusammenwachsen dieser Löcher führt den Bruch herbei. Diese Porenbildung wurde an SAP [38 - 41], TD-Nickel [42] und anderen Kombinationen nachgewiesen [43]. Ashbee [44] hat einen Bildungsmechanismus vorgeschlagen, der auf dem Versetzungsaufstau an der Phasengrenze beruht. Gurland und Plateau [43] machen die Spannungskonzentration nahe der Teilchenoberfläche aufgrund der unterschiedlichen E-Moduln verantwortlich, die entweder zum Bruch des Partikels, zur Ablösung an der Grenzfläche oder zum Bruch der Matrix führen kann.

Die Spannungen um Teilchen und Poren sind theoretisch nur für isolierte Einschlüsse bekannt, einen Überblick geben Broutman und Krock [1] und McTegart [45]. Bei höheren Teilchendichten hilft man sich häufig durch experimentelle Untersuchungen an Modellen. So hat Edelson [46] optisch die Spannungsfelder in einer Kupferfolie mit Lochanordnungen sichtbar gemacht, Anson [47] und Riley [48] stellten sich Modelle aus harten Scheiben auf einer Kunststoffmatrix her (s. Abb. 35 aus [48]).

Qualitativ lassen sich die Ergebnisse für den Fall harter Teilchen in einer weicheren Matrix so zusammenfassen:

1. Vor und hinter den Teilchen (in Zugrichtung gesehen) herrscht Dilatation.
2. Neben den Teilchen herrscht Kompression.



Abb. 35:

Spannungskonzentration in einem zweiphasigen Modell  
(aus [48])

Das ist recht plausibel, denn die umgebende Matrix muß die Verformung für das Teilchen mit übernehmen (im Vergleich zu einem Gebiet ohne Partikel). In Zugrichtung muß sich die Matrix in der Teilchennähe also stärker dehnen, in der Querrichtung muß sie die Querkontraktion für das Partikel mit übernehmen, es treten Druckspannungen auf.

Diese Betrachtung gilt für elastisches Verhalten. Eine viskose Matrix wird bemüht sein, die Spannungen abzubauen. Es wird also ein Materiefluß stattfinden, wie in Abb. 36 schematisch dargestellt. Dieser Fluß überlagert sich dem, der zur Verlängerung der Probe führt. Bei inhomogener Teilchenverteilung ist der nötige Fluß stark ortsabhängig, besonders groß muß er zwangsläufig dort sein, wo sich Partikel in Zugrichtung besonders nahe kommen. Die Gefahr für ein Aufreißen der Glasphase oder der Grenzfläche besteht also im wesentlichen im Dilatationsgebiet vor und hinter den Partikeln der 2. Phase, besonders bei abnehmendem Teilchenabstand.

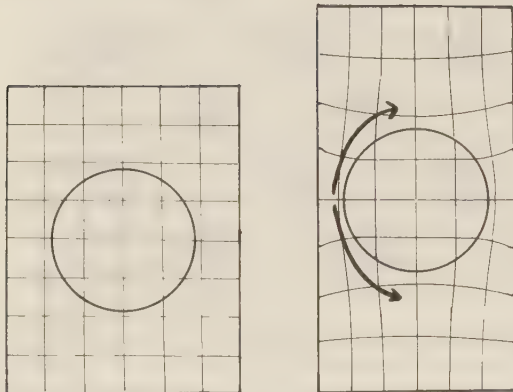


Abb. 36:

Schematische Darstellung der Dehnungen um eine harte Kugel und des Materieflusses

In den rasterelektronenmikroskopischen Bildern (Abb. 23) erkennt man, daß die Porenbildung in der Glasphase einsetzt; die Benetzung ist offensichtlich so gut, daß die Grenzfläche fester ist als die Glasmatrix.

Sobald sich ein Rißkeim gebildet hat, weitert sich die Pore in Längsrichtung auf; es stellt sich ein Gleichgewicht ein, das durch die herrschende Spannung, die Viskosität und die Grenzflächenenergie des Glases bestimmt wird. Die maximale Länge ist durch den Teilchenabstand gegeben.

Kommen sich zwei Poren in Querrichtung sehr nahe, so reißt der Glasfilm zwischen ihnen, es entsteht ein elliptisches Loch. Ähnliche Verhältnisse herrschen, wenn eine Pore sehr nahe an der Oberfläche liegt.

Die Bilder von Abb. 23 zeigen verschiedene Stadien der Porenentstehung und -ausbreitung.

Diese Vorstellung der Lochbildung erklärt recht gut die gemessenen Abhängigkeiten der Porosität von der Dehnung,

der Spannung, der Temperatur und der Konzentration an  
2. Phase:

1. Es ist verständlich, daß keine Abhängigkeit von der Temperatur vorliegt. Bei einer Temperaturänderung ändern sich nämlich die Kriechgeschwindigkeit der Probe, die den nötigen Materiefluß bestimmt und die Zähigkeit des Glases, das diesen Fluß übernehmen muß, gleichermaßen, d.h. die aufgebauten Spannungen sollten etwa gleich sein. Da die Grenzflächenenergie des Glases, die bei gegebener Spannung über das Aufreißen der Pore entscheidet, nur schwach temperaturabhängig ist, sollte dieser Einfluß kaum bemerkbar sein.
  2. Eine Spannungserhöhung erhöht die Kriechgeschwindigkeit und damit die nötigen Transportvorgänge. Die Dilatation nimmt zu, die Porenbildung wird erleichtert.
  3. Die Dehnung geht in die Porosität in zweierlei Hinsicht ein. Zum ersten bestimmt sie die Teilchenabstände. Mit wachsendem Abstand nimmt also die mögliche Porenlänge und damit das Volumen zu. Darüber hinaus finden nicht alle Teilchen von Anfang an ungünstige Fließbedingungen vor. Mit der Verformung nehmen die Abstände der Partikel quer zur Zugrichtung ab, das Fließen wird erschwert, die Zahl der Poren wächst.
  4. Bei kleinen Volumenanteilen an 2. Phase wächst die Porosität proportional zur Konzentration. Die Porenzahl nimmt mit der Zahl der eingelagerten Partikel zu; die Größenverteilung sollte bei verschiedenen Teilchengrößen ähnlich sein.
- Mit zunehmendem Bruchteil 2. Phase ist ein stärkeres Anwachsen der Porosität zu erwarten. Die Teilchenabstände nehmen ab, die Fließvorgänge werden erschwert; die Wahrscheinlichkeit für das Reißen der Wände zwischen benachbarten Poren und damit die Bildung größerer Poren nimmt zu. Dieses Zusammenwachsen führt zu einer Spannungskonzentration in der Umgebung und leitet den Bruch ein.

#### 5.4.2 Bruchdehnung

Die starke Abnahme der Bruchdehnung mit zunehmender Konzentration an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tabelle 6, Seite 30) geht parallel mit der Zunahme der Porosität bei gleicher Dehnung und der zunehmenden Inhomogenität der Verformung.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß der Bruch stets bei einem bestimmten tragenden Querschnitt (bei konstanter Last) eintritt. In 5.1.3 war aber schon diskutiert worden, daß homogen verteilte Poren keinen Einfluß auf den effektiven Querschnitt haben; die zunehmende Porosität kann also den Abfall der Bruchdehnung nicht erklären.

Bei der Porosität fällt auf, daß sie beim Bruch stets zwischen 0,3 und 0,4 liegt; sie zeigt also im Gegensatz zu den anderen Größen keine wesentliche Abhängigkeit zum Anteil an 2. Phase. Dieser Porengehalt wird im Volumen bestimmt und ist deshalb ein Mittelwert; der Porenquerschnitt in der endgültigen Bruchfläche ist sicher größer.

Es scheint daher folgende Annahme für den endgültigen Bruch sinnvoll: Mit abnehmendem mittleren Porenabstand, der bei gleicher Größenverteilung direkt mit dem Porenvolumen zusammenhängt, wächst die Wahrscheinlichkeit für die oben beschriebene Bildung größerer Poren durch Zusammenwachsen der kleinen. Bei einer relativen Dichte von etwa 60 - 70 % ist ein kritischer Abstand erreicht; es bilden sich genug große Poren, so daß an einer Stelle eine Spannungskonzentration eintritt, die starke lokale Verformung bewirkt. Die Einschnürung führt zum Bruch, sobald ein kritischer tragender Querschnitt unterschritten wird.

Da die abschließende starke inhomogene Verformung nur noch eine sehr geringe Dehnung bis zum Bruch bewirkt, wird die erreichbare Verlängerung der Probe durch die zur Bildung der kritischen Porosität führende Dehnung bestimmt. Diese ist, wie bei dem Porenbildungsmechanismus diskutiert, wesentlich bestimmt von der 2. Phase. Speziell die Proben mit hohen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten erreichen die nötige Porosität

lokal schon nach geringen Verformungsgraden; es findet fast nur inhomogene Verformung statt. Mit abnehmender Konzentration ist die Porosität homogener verteilt und ihre Zunahme mit der Dehnung wird langsamer.

Die hier vorgeschlagene Erklärung des Bruchs ist noch nicht völlig abgesichert. Es wäre für eine weitere Klärung nötig, (möglichst an einem in der Probenherstellung einfacheren System) eine genaue Analyse der Porenverteilungen und der tragenden Querschnitte nach verschiedenen Dehnungen durchzuführen. Speziell das Zusammenwachsen der einzelnen Poren, die Bildung größerer Hohlräume und ihre Auswirkung auf den Bruch sollten näher untersucht werden.

#### 5.4.3 Leitfähigkeit während der Verformung

Es war die ursprüngliche Hoffnung, aus der Messung der Leitfähigkeit während der Verformung kontinuierlich Aufschluß über die Lochbildung zu gewinnen. Eine Reihe verschiedener Einflüsse der Verformung und der Poren sind möglich; es wurde erwartet, daß sie den Widerstand entscheidend verändern. Folgende Gründe lassen dabei ein stärkeres Anwachsen des Widerstandes vermuten, als aus den berechenbaren Änderungen der Probengeometrie (s. 4.3) vorherzusagen:

##### 1. Der geometrische Effekt der Poren

Die Verteilung einer 2. Phase der Leitfähigkeit 0 in einer Matrix vergrößert deren spezifischen Widerstand. Eine quantitative Aussage über diese Zunahme ist sehr schwierig, da sie von der Konzentration, der Verteilung und der Gestalt der 2. Phase abhängt [49]. Wie schon in der Diskussion auf Seite 52 dargestellt, sind die Verhältnisse hier allerdings nicht so einfach, da die eingelagerte Porosität die äußere Einschnürung der Probe ersetzt. Wir müssen also den Widerstand der po-

rösen Probe mit dem einer porenfreien Probe gleichen effektiven Querschnitts vergleichen. Es ist aber zu erwarten, daß der komplizierte Feldverlauf um die Poren und die damit verlängerten Wege der Ladungsträger die Leitfähigkeit herabsetzt.

## 2. Inhomogenitäten der Verformung

Es wurde schon in 4.3 erwähnt, daß jede Abweichung von der Gleichmaßdehnung den Widerstand erhöht. Diese Abweichungen können z.B. äußere Einschnürung der Probe, aber auch inhomogen verteilte Porosität, also innere Einschnürung, sein.

Es gibt aber auch Effekte, die die Leitfähigkeit während der Verformung erhöhen können:

## 3. Oberflächenpolarisation der Poren

Der in 1. diskutierte Geometrieeffekt geht von Gleichstrommessungen aus. Wegen der Zeitabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit (Polarisation) wurde mit Wechselstrom gemessen.

Da die Porenoberflächen zweifellos genau wie äußere Oberflächen [51] eine gewisse Aufladung erlauben, stellen die Poren einen kapazitiven Widerstand dar. Mit steigender Frequenz nimmt dieser Widerstand ab; die in 1. vorausgesetzte verschwindende Leitfähigkeit der Poren ist also nicht mehr gegeben. Damit kann die Wechselstromleitfähigkeit einer porösen Probe größer werden als die einer porenfreien, stärker eingeschnürten.

## 4. Erzeugung von Defekten im Glas durch Verformung

Es war von vornherein nicht auszuschließen, daß während der Verformung die Glasstruktur verändert ist und daß dies die Leitfähigkeit erhöht. Bei den Messungen konnte dieser Einfluß aber ausgeschlossen werden, da die Leitfähigkeit keinen Einfluß der Verformungsgeschwindigkeit zeigte. Gerade dies wäre bei einem derartigen Effekt zu erwarten.

## 5. Änderung der Verteilung der 2. Phase

Die Verhältnisse sind im betrachteten System dadurch kompliziert, daß neben der Porosität noch eine andere Phase in der Glasmatrix vorliegt, nämlich das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Zwar wurde der Einfluß dieser Phase weitgehend dadurch berücksichtigt, daß die Leitfähigkeit auf den Wert zu Beginn der Verformung bezogen wird. Dieser Wert ergibt sich aus den Leitfähigkeiten der beiden Phasen, aus dem Volumenanteil und der Verteilung des Korunds. Gerade diese Verteilung und die Orientierung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel kann sich aber während der Verformung ändern; es ist anschaulich, daß eine Ausrichtung der Teilchen in Zugrichtung ihren effektiven Querschnitt und damit den Gesamtwiderstand verringern. Wie schon bei der Spannungsabhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit diskutiert (5.1.1), ist allerdings für diese Ausrichtung eine  $\dot{\epsilon}$ -Abhängigkeit zu erwarten.

Die Messung des Widerstands ergab, wie in Abb. 29 gezeigt, mit zunehmendem Anteil 2. Phase eine Abnahme des relativen Widerstands bei konstanter Dehnung. Die Effekte sind aber nicht sehr groß; wegen der Vielzahl der Einflüsse, die die Deutung sehr erschweren, wurde der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Porosität nicht weiter verfolgt. Für eine eingehendere Untersuchung wäre es vor allem interessant, die Frequenzabhängigkeit zu messen, da der kapazitive Widerstand der Poren mit steigender Frequenz absinken sollte.

## 6. Zusammenfassung

Das mechanische Verhalten eines zweiphasigen Systems aus einer Glasmatrix mit 0 bis 60 Vol.% Sinterkorund zweier Korngrößen (10  $\mu\text{m}$  bzw. 100  $\mu\text{m}$ ) wurde oberhalb des Transformationspunktes des Glases in einachsigen Zug und Druck untersucht. Die Messung der makroskopischen Eigenschaften wurde durch die Beobachtung der Struktur mit dem Licht- und dem Rasterelektronenmikroskop und durch Dichtemessungen vor und nach der Verformung ergänzt.

Die Temperaturabhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit wird im wesentlichen von der Glasmatrix bestimmt. Die Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit vom Gehalt an 2. Phase ist in Übereinstimmung mit den Modellen und Ergebnissen bei Suspensionen.

Die Spannungsabhängigkeit der Verformungsgeschwindigkeit wurde in Lastwechseln geprüft. Es ergibt sich für Zug und Druck eine Abhängigkeit

$$\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$$

Dabei zeigt sich bei niederen Anteilen an 2. Phase Newton'sches Verhalten ( $n = 1$ ), mit steigender Konzentration steigt  $n$  bis auf 1,6.

Die Kriechgeschwindigkeit zeigt bei höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gehalten einen starken Einfluß der Dehnung. Er wird auf die fehlende Kompatibilität zurückgeführt, die für die Verformung Porenbildung in der Matrix erfordert. Diese führt in Druck und Zug zu typischen Verformungskurven, die qualitativ gedeutet werden. Für den Zugversuch führt die mangelnde homogene Verformbarkeit zu starken lokalen Dehnungen; ihr Einfluß auf die gemessene Spannungsabhängigkeit wurde durch eine Modellrechnung gezeigt.

Das Bruchverhalten im Zug wird ebenfalls wesentlich von der Porenbildung während der Verformung bestimmt. Für die Porenbildung wurde eine Erklärung vorgeschlagen; die starke Abhängigkeit der Bruchdehnung vom Gehalt an 2. Phase wird daraus verständlich.

Anhang

A) Änderung des elektrischen Widerstands mit der Dehnung im Zugversuch (Volumenkonstanz vorausgesetzt)

1. Gleichmaßdehnung

Volumenkonstanz  $L \cdot F = L_0 \cdot F_0$

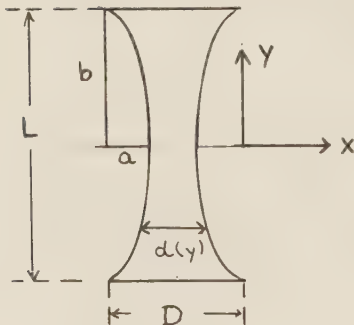
Widerstand  $R = \rho \frac{L}{F}$

$$= \rho \frac{L^2}{L_0 \cdot F_0} = \rho \frac{L_0}{F_0} \cdot \frac{L^2}{L_0^2}$$

$$\frac{L}{L_0} = e^\epsilon \rightarrow R = R_0 \cdot e^{2\epsilon}$$

$$\frac{R}{R_0} = e^{2\epsilon}$$

2. Probengestalt durch Ellipse angenähert



a, b ... Halbachsen der Ellipse

$d^2(y)$  ... Probenquerschnitt

$D^2$  ... Ausgangsquerschnitt, bleibt am Probenende erhalten

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (b = \frac{L}{2}) \quad (\text{Ellipse})$$

$$d = D - 2x$$

$$= D - 2a \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2}} \quad (1)$$

Volumenkonstanz

$$V_0 = L_0 D^2 = \int_{-b}^b d^2 dy$$

$$= \int_{-b}^b (D^2 + 4a^2 (1 - \frac{y^2}{b^2}) - 4aD \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2}}) dy$$

$$\begin{aligned}
 &= 2b (D^2 + 4a^2) - \frac{4a^2}{b^2} \int_{-b}^b y^2 dy - 4aD \int_{-b}^b \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2}} dy \\
 &= 2b (D^2 + 4a^2) - \frac{4a^2}{b^2} \cdot \frac{2}{3} b^3 - 4aD \frac{\pi}{2} b \\
 &= 2b (D^2 + 4a^2 - \frac{4}{3} a^2 - aD\pi) \\
 D^2 L_0 &= L (D^2 + \frac{8}{3} a^2 - aD\pi)
 \end{aligned}$$

$$a = D \left( \frac{3\pi}{16} \pm \frac{3}{16} \sqrt{\pi^2 - \frac{32}{3} \left(1 - \frac{L_0}{L}\right)} \right) \quad (2)$$

Für  $L = L_0$  muß gelten  $a = 0$ , es ist also nur das Minuszeichen sinnvoll.

$$d = D - 2a = D \left( 1 - \frac{3}{8}\pi + \frac{3}{8} \sqrt{\pi^2 - \frac{32}{3} (1 - e^{-\epsilon})} \right)$$

Hiermit läßt sich die Probengestalt als Funktion der Dehnung konstruieren. Abb. 28 zeigt eine (maßstabsgetreue) Ausgangsprobe nach verschiedenen Verformungsgraden.

#### Widerstand dieser Proben

$$dR = \rho \frac{dy}{d^2}$$

$$R = \rho \int_{-b}^b \frac{dy}{d^2}$$

$$\text{aus (1)} \quad R = 2\rho \int_0^b \frac{dy}{D^2 + 4a^2 - \frac{4a^2}{b^2} y^2 - 4aD \sqrt{1 - \frac{y^2}{b^2}}}$$

$$w = \frac{y}{b} \quad R = 2\rho b \int_0^1 \frac{dw}{D^2 + 4a^2 - 4a^2 w^2 - 4aD \sqrt{1 - w^2}}$$

$$\begin{aligned}
 \sin z &= w & R &= 2 \rho b \int_0^{\pi/2} \frac{\cos z \, dz}{D^2 + 4a^2 - 4a^2 \sin^2 z - 4aD \cos z} \\
 & & &= 2 \rho b \int_0^{\pi/2} \frac{\cos z \, dz}{D^2 + 4a^2 (1 - \sin^2 z) - 4aD \cos z} \\
 & & &= 2 \rho b \int_0^{\pi/2} \frac{\cos z}{D^2 + 4a^2 \cos^2 z - 4aD \cos z} \\
 & & &= 2 \rho b \int_0^{\pi/2} \frac{\cos z}{(D - 2a \cos z)^2} \\
 s. [50] & & &= 2 \rho b \left[ \frac{D \sin z}{(D^2 - 4a^2)(D - 2a \cos z)} + \right. \\
 & & &\quad \left. + \frac{2a}{D^2 - 4a^2} \frac{2}{\sqrt{D^2 - 4a^2}} \operatorname{arctg} \frac{(D+2a) \operatorname{tg} z/2}{\sqrt{D^2 - 4a^2}} \right]_0^{\pi/2} \\
 & & &= 2 \rho b \left[ \frac{D}{(D^2 - 4a^2)D} + \frac{4a}{(D^2 - 4a^2)^{3/2}} \cdot \operatorname{arctg} \frac{(D+2a) \operatorname{tg} \pi/4}{\sqrt{D^2 - 4a^2}} \right] \\
 R &= \frac{2 \rho b}{(D^2 - 4a^2)} \left[ 1 + \frac{4a}{(D^2 - 4a^2)^{1/2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{D+2a}{D-2a}} \right] \\
 R_0 &= \rho \frac{L_0}{D^2} & 2b &= L \\
 \boxed{ \frac{R}{R_0} = \frac{D^2}{D^2 - 4a^2} \frac{L}{L_0} \left[ 1 + \frac{4a}{(D^2 - 4a^2)^{1/2}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{D+2a}{D-2a}} \right] }
 \end{aligned}$$

Mit dem  $a$  aus Gl. (2) läßt sich also  $R/R_0$  als Funktion von  $\varepsilon (= \ln \frac{L}{L_0})$  darstellen (Abb. 29).

B) Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Spannung bei inhomogener Verformung

|               |                                    |                                   |
|---------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| Definitionen: | L                                  | ... Gesamtlänge der Probe         |
|               | F                                  | ... Fläche                        |
|               | l                                  | ... wahre, sich verformende Länge |
|               | D                                  | ... Verlängerung der Probe        |
|               | P                                  | ... Last                          |
|               | $\epsilon, \sigma, \dot{\epsilon}$ | ... wie üblich                    |

|          |   |                                                        |
|----------|---|--------------------------------------------------------|
| Indices: | w | ... wahr                                               |
|          | s | ... berechnet (für angenommene<br>homogene Verformung) |
|          | o | ... Wert zu Beginn der Verformung                      |

Die Verlängerung der Probe zur Zeit t  $D(t)$  ergibt sich aus der momentanen Länge  $L(t)$  und der Anfangslänge  $L_0$ .

$$D = L - L_0 \quad (1)$$

Verformt sich nur ein bestimmter Teil  $l_0 < L_0$  der Probe, so gilt auch

$$D = l - l_0, \quad (2)$$

da nur dieser Teil die Verformung getragen hat.

Die wahre Verformungsgeschwindigkeit dieses Probenteils beträgt

$$\dot{\epsilon}_w = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta t} \quad (3)$$

Die Verformungsgeschwindigkeit bei Annahme homogener Verformung ist

$$\dot{\epsilon}_s = \frac{1}{L} \frac{\Delta l}{\Delta t} \quad (4)$$

Aus (1) bis (4) folgt:

$$\dot{\epsilon}_w = \frac{L}{l} \dot{\epsilon}_s = \frac{L_0 + D}{l_0 + D} \dot{\epsilon}_s \quad (5)$$

Die wahre Spannung am sich verformenden Teil ist

$$\sigma_w = \frac{P}{F} = \frac{P}{F_0} \cdot \frac{l_0}{l_0} = \sigma_0 \frac{l_0 + D}{l_0} \quad (6)$$

Analog ergibt sich die Spannung bei homogener Verformung

$$\sigma_s = \sigma_0 \frac{l_0 + D}{l_0} \rightarrow D = l_0 \frac{\sigma_s}{\sigma_0} - l_0 \quad (7)$$

(7) in (6)

$$\sigma_w = \sigma_0 \frac{l_0 - l_0 + l_0 (\sigma_s / \sigma_0)}{l_0} \quad (8)$$

(7) in (5)

$$\dot{\epsilon}_w = \frac{l_0 (\sigma_s / \sigma_0)}{l_0 - l_0 + l_0 (\sigma_s / \sigma_0)} \dot{\epsilon}_s \quad (9)$$

Wir nehmen nun an, daß zwischen wahrer Verformungsgeschwindigkeit und Spannung der aus Spannungswechseln gefundene Zusammenhang besteht

$$\dot{\epsilon}_w \sim \sigma_w^n \quad (10)$$

(8) und (9) eingesetzt

$$\frac{l_0 (\sigma_s / \sigma_0)}{l_0 - l_0 + l_0 (\sigma_s / \sigma_0)} \dot{\epsilon}_s \sim (\sigma_0 \frac{l_0 - l_0 + l_0 (\sigma_s / \sigma_0)}{l_0})^n$$

$$\dot{\epsilon}_s \sim \sigma_0^n \frac{(l_0 - l_0 + l_0 (\sigma_s / \sigma_0))^{n+1}}{l_0^n \cdot l_0 \cdot (\sigma_s / \sigma_0)}$$

$$\dot{\epsilon}_s \sim \sigma_0^n \frac{(l_0/l_0 - 1 + (\sigma_s / \sigma_0))^{n+1}}{(l_0/l_0)^n (\sigma_s / \sigma_0)}$$



- 19) M.A. Stett  
R.M. Fulrath J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967)  
673-676
- 20) H.J. Sockel Priv. Mitteilung
- 21) B. Reppich  
W. Blum Ber. DKG 44 (1967) 41-47  
B. Ilschner
- 22) G. Tomandl Ber. DKG 48 (1971) 222-225
- 23) Do Ik Lee Trans. Soc. Rheol. 13 (1969)  
273-288
- 24) J.R. Rutgers Rheol. Acta 2 (1962) 202-210
- 25) J. Happel Low Reynolds Number Hydro-  
H. Brenner dynamics (Prentice Hall Inc.  
1965)
- 26) F. Moore "Rheology of Ceramic Systems"  
(Inst. of Ceramics Textbook,  
Elsevier 1965)
- 27) L. Holliday Composite Materials  
(Elsevier 1966)
- 28) T.C. Powers Proc. Amer. Soc. Testing  
E.M. Wiler Mater. 41 (1941) 1003 ff
- 29) R.C. Boettner Trans. Met. Soc. AIME 221  
W.D. Robertson (1961) 613-622
- 30) A. Einstein Ann. Physik 19 (1906) 289-306
- 31) H. Fröhlich Proc. Roy. Soc. (London) 185A  
R. Sack (1946) 415
- 32) J.G. Oldroyd ibid. 218A (1953) 122
- 33) J.G. Brodnyan Trans. Soc. Rheol. 3 (1959)  
61-68
- 34) J.R. Rutgers Rheol. Acta 2 (1962) 305-348
- 35) H.L. Frisch in: Rheology ed. by F.R. Eirich  
R. Simha Acad. Press Inc. (1956) 525-613
- 36) M. Reiner Rheologie (Carl-Hanser-Verlag,  
1968)
- 37) B. Ilschner Grundlagen der Warmfestigkeit  
(erscheint demnächst beim  
Springer-Verlag)
- 38) G. Beghi Mem. Sci. Rev. Met. 61 (1964)  
P. Guyot 191-202  
G. Piatti
- 39) H. Kellerer Scripta Met. 2 (1968) 689-692  
et al.
- 40) H. Kellerer J. Mater. Sci. 3 (1968) 486-497  
G. Piatti

- 41) H. Kellner  
G. Piatti J. Mater. Sci. 3 (1968) 222-224
- 42) B.A. Wilcox  
A.H. Clauer Trans. Met. Soc. AIME 233  
(1965) 253-255
- 43) J. Gurland  
J. Plateau Trans. ASM 56 (1963) 442-454
- 44) K.H.G. Ashbee Phil. Mag. 21 (1970) 399-424
- 45) W.J. Mc G. Tegart J. of the Austr. Inst. of  
Metals 15 (1970) 47-67
- 46) B.J. Edelson Trans. ASM 56 (1963) 82-89
- 47) M. Anson Mag. Concrete Res. 16 (No. 47)  
(1964) 73-82
- 48) V.R. Riley J. of Comp. Mater. 3 (1969)  
82-93
- 49) G. Ondracek  
B. Schulz Ber. DKG 48 (1971) 427-434
- 50) J.N. Bronstein Taschenbuch der Mathematik  
K.A. Semendjajew Verlag Deutsch (1968)
- 51) L. Froschauer phys. stat. sol. 39 (1970) 329-  
340  
B. Ilschner

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. B. Ilchner für die Übertragung der vorliegenden Arbeit und die Beratung bei ihrer Durchführung,

den Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffwissenschaften I für die gute Zusammenarbeit und das ausgezeichnete Arbeitsklima,

Frau I. Lutz für die Mithilfe bei der Probenpräparation,

der Firma Siemens AG Erlangen für die Arbeitsmöglichkeit an ihrer Heißpresse,

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung der erforderlichen Geldmittel.

## Lebenslauf

=====

Am 27. September 1943 wurde ich, Leonhard Erich Froschauer, als Sohn des Fliesenlegers Leonhard Froschauer und seiner Ehefrau Herta, geb. Hook, in Wilhelmshaven geboren. Ich bin seit 1970 mit Marianne Froschauer, geb. Gumbrecht, verheiratet.

Nach dem Besuch des Realgymnasiums in Nürnberg von 1954 bis 1963 begann ich im Wintersemester 1963/64 mit dem Studium der Physik an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg. Meine Diplomarbeit "Einfluß von Versetzungen auf elektrische Eigenschaften von NaCl" fertigte ich im Institut für Werkstoffwissenschaften I unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. B. Ilchner an.

Nach bestandener Diplom-Hauptprüfung in Physik im Mai 1969 begann ich an demselben Institut mit meiner Dissertation über das Thema "Mechanische Eigenschaften eines zweiphasigen Systems Glas - Keramik bei höheren Temperaturen".





## Offsetdruck-Fotodruck

---

J. Hogl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel.22990